



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

CATALIZADORES A BASE DE Mo Y V PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA
DE BENZOTIOFENOS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO O TERBUTIL
HIDROPERÓXIDO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. MARCO ANTONIO ALVAREZ AMPARÁN

TUTOR PRINCIPAL
Dr. LUIS CEDEÑO CAERO, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
Dra. JULIA AGUILAR PLIEGO, UAM-AZCAPOTZALCO
Dra. NANCY COROMOTO MARTÍN GUAREGUA, UAM-IZTAPALAPA

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, OCTUBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Muñoz Arroyo José Antonio

Secretario: Dr. Zanella Specia Rodolfo

Vocal: Dr. Toledo Antonio José Antonio

1^{er.} Suplente: Dra. Solís Casados Dora Alicia

2^{do.} Suplente: Dr. Cedeño Caero Luis

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en catálisis, UNICAT.
Facultad de Química, UNAM. Ciudad Universitaria, México, Ciudad de México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Cedeño Caero

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A Dios

A mis padres Arcadio y Julieta, a mi hermana Verónica; por el apoyo incondicional, por el ejemplo y la guía brindados, sin ustedes no habría sido posible.

A mi abuelo Antonio, mi tía Lala y a mi abuela Domi, donde quiera estén.

Al Dr. Luis Cedeño Caero, por su amistad, asesoría, apoyo y consejos durante 7 años.

A la Dra. Julia Aguilar Pliego y la Dra. Nancy Coromoto Martin Guaregua, miembros de mi comité tutorial, por todos los comentarios y consejos brindados.

Al Dr. Jose Antonio Muñoz Arroyo, Dr. Rodolfo Zanella Specia, Dr. Jose Antonio Toledo Antonio y Dra. Dora Alicia Solis Casados, por su amable colaboración en la revisión y corrección del trabajo.

A todo el cuerpo académico de la UNICAT, Dr. Rogelio Cuevas García, Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, Dra. Perla Castillo Villalón y Dr. Jorge Ramírez Solis, con quienes conviví y de quienes recibí clases, consejos y amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (becario: 245610) para la realización del proyecto doctoral.

A los proyectos DGAPA IN115514 y PAIP-FQ-UNAM por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Nomenclatura.....	5
Capítulo 1. Introducción.....	10
Capítulo 2. Antecedentes.....	15
2.1 <i>El azufre como elemento natural en el petróleo</i>	16
2.2 <i>Método convencional para la remoción de azufre: Hidrodesulfuración</i>	19
2.3 <i>Tecnologías no convencionales de desulfuración</i>	24
2.3.1 <i>Biodesulfuración</i>	24
2.3.2 <i>Destilación catalítica</i>	25
2.3.3 <i>Adsorción</i>	27
2.3.4 <i>Alquilación</i>	30
2.3.5 <i>Precipitación</i>	31
2.3.6 <i>Extracción</i>	34
2.3.6.1 <i>Extracción con solventes convencionales (orgánicos)</i>	34
2.3.6.2 <i>Extracción con líquidos iónicos</i>	35
2.3.7 <i>Desulfuración oxidativa</i>	36
2.3.7.1 <i>ODS en procesos homogéneos</i>	37
2.3.7.2 <i>ODS en procesos heterogéneos</i>	39
2.3.7.3 <i>Procesos comerciales de ODS</i>	41

2.3.7.3.1	<i>Sulpho process</i>	41
2.3.7.3.2	<i>Lyondell Chemicals process</i>	42
2.3.7.3.3	<i>ENI-UOP Process</i>	43
2.3.7.3.4	<i>Unipure ASR-2 process</i>	45
2.3.7.3.5	<i>Petro star's (CED) process</i>	46
2.3.7.4	<i>Generalidades del proceso de ODS heterogéneo</i>	46
2.3.7.5	<i>Catalizadores soportados a base de Mo y V</i>	50
2.3.7.6	<i>Objetivos, hipótesis y alcance del estudio</i>	54
Capítulo 3	<i>Procedimientos experimentales</i>	57
3.1	<i>Preparación de catalizadores</i>	58
3.1.1	<i>Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ (con polvos de γ-Al₂O₃)</i>	58
3.1.2	<i>Remoción de especies Mo_{oct} de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃</i>	59
3.1.3	<i>Modificación del método de preparación de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃</i> ...	59
3.1.3.1	<i>Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ preparados a diferente pH: 2 y 7</i>	59
3.1.3.2	<i>Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ preparados con γ-Al₂O₃ y Al-O(OH) como precursor de Al₂O₃</i>	60
3.1.4	<i>Determinación de especies de Mo en solución</i>	61
3.1.5	<i>Cuantificación de la actividad catalítica de las especies lixiviadas de Mo</i>	62
3.1.5.1	<i>Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ (con pellets de γ-Al₂O₃)</i>	62
3.1.5.2	<i>Determinación de la actividad catalítica en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo</i>	63

3.1.5.3	<i>Lixiviación de especies Mo_{oct} en diferentes disolventes de reacción</i>	64
3.1.5.4	<i>Efecto de la adición de P como dopante de los catalizadores de MoO_x/Al_2O_3</i>	65
3.1.6	<i>Catalizadores bimetálicos de MoO_x-VO_x/Al_2O_3 (con pellets de $\gamma-Al_2O_3$)</i>	65
3.1.7	<i>Relación del estado de oxidación-actividad catalítica en catalizadores de MoO_x-VO_x/Al_2O_3</i>	67
3.1.7.1	<i>Catalizadores bimetálicos MoO_x-VO_x/Al_2O_3 (con polvos de $\gamma-Al_2O_3$)</i>	67
3.1.7.2	<i>Catalizadores de MoO_x-VO_x/Al_2O_3, relación de la actividad catalítica y especies superficiales</i>	68
3.2	<i>Técnicas de caracterización físico-química de los catalizadores</i>	69
3.2.1	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	69
3.2.2	<i>Microscopía electrónica de barrido con una sonda de espectroscopia de rayos-X (SEM-EDX)</i>	71
3.2.3	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i>	72
3.2.4	<i>Espectroscopia UV-vis de líquidos</i>	74
3.2.5	<i>Espectroscopia fotoelectronica de rayos-X (XPS)</i>	76
3.2.6	<i>Análisis de propiedades texturales. Adsorción de N_2</i>	78
3.3	<i>Metodología de las pruebas de evaluación de la actividad catalítica</i>	79
3.4	<i>Análisis cinético de los datos experimentales de ODS</i>	81

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados.....	84
4.1 Catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 (con polvos de $\gamma-Al_2O_3$)	85
4.2 Remoción de especies Mo_{oct} de catalizadores de MoO_x/Al_2O_3	93
4.3 Modificación del método de preparación de catalizadores de MoO_x/Al_2O_3	97
4.3.1 Catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 preparados a diferente pH: 2 y 7.....	97
4.3.2 Catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 preparados con $\gamma-Al_2O_3$ y $Al-(OH)$ como precursor de Al_2O_3	103
4.4 Determinación de especies de Mo en solución.....	105
4.5 Cuantificación de la actividad catalítica de las especies lixiviadas de Mo.....	113
4.5.1 Catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 (con pellets de $\gamma-Al_2O_3$).....	113
4.5.2 Determinación de la actividad catalítica en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo.....	117
4.5.3 Lixiviación de las especies Mo_{oct} en diferentes disolventes de reacción.....	121
4.5.4 Efecto de la adición de P como dopante de los catalizadores de MoO_x/Al_2O_3	123
4.6 Catalizadores bimetalicos de MoO_x-VO_x/Al_2O_3 (con pellets de $\gamma-Al_2O_3$).....	125
4.7 Relación del estado de oxidación-actividad catalítica en catalizadores de MoO_x-VO_x/Al_2O_3	135
4.7.1 Catalizadores bimetalicos MoO_x-VO_x/Al_2O_3 (con polvos de $\gamma-Al_2O_3$).....	135

4.7.2 Catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, relación de la actividad catalítica y especies superficiales	146
Conclusiones.....	162
Referencias.....	166
Apéndice A Técnicas de titulación.....	182
<i>Iodometría</i>	183
<i>Permanganometría</i>	186

Resumen

En este trabajo se realizó un análisis del sistema catalítico bimetalico a base de óxidos de Mo y V, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS) utilizando H_2O_2 y terbutil hidroperóxido (TBHP) como agentes oxidantes, con la finalidad de determinar la interacción entre el Mo y V. En este sentido, se prepararon catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido con una sonda de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX), difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La actividad catalítica se discutió en términos de los productos de reacción (sulfonas) y las constantes de rapidez de pseudo primer orden en la reacción de desulfuración oxidativa.

El análisis del sistema monometalico de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ indicó que las especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}) se lixiviaron en el sistema de reacción, oxidando catalíticamente a los compuestos de azufre en la fase líquida (catálisis homogénea). Además, se determinó que la actividad catalítica heterogénea de ODS se incrementó principalmente por las especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}), siendo la actividad catalítica heterogénea la que contribuye mayoritariamente en la actividad catalítica de ODS con los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se observó que la actividad de ODS con los catalizadores bimetalicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ no se modificó cuando los catalizadores se prepararon por impregnación sucesiva o co-impregnación; sin embargo, se apreció que la actividad catalítica de ODS se incrementó cuando el contenido de Mo superficial fue menor respecto al contenido de V. Los resultados de caracterización y evaluación catalítica sugirieron que la interacción de Mo y V en el catalizador bimetalico resulto en un efecto de promoción, ya que se observó un aumento de la interacción de las especies de Mo con el soporte y una mayor dispersión de las especies de V, lo cual favoreció la actividad catalítica de ODS.

Adicionalmente, se observó que los catalizadores bimetalicos con la mayor predominancia de especies superficiales de Mo^{4+} , Mo^{6+} y V^{4+} presentaron un incremento de la actividad de ODS respecto a los catalizadores bimetalicos con menor contenido de éstas especies. Al

mismo tiempo, se apreció que la reactividad de los compuestos de azufre es dependiente de las diferentes especies superficiales de Mo y V en el catalizador.

Abstract

This study shows an analysis of the $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ -based bimetallic system, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, applied in the oxidative desulfurization process (ODS) using H_2O_2 and tertbutyl hydroperoxide as oxidant agents. Catalysts of $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ were prepared to determine the relationship between Mo and V in the bimetallic system. The catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR), scanning electron microscopy coupled with dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction (DRX), nitrogen physisorption and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS). The reactivity was discussed in terms of reaction products (sulfones) and the pseudo-first-order rate constants values of the ODS reaction.

The analysis of monometallic $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ system showed that the octahedral species of Mo (Mo_{oct}) were leached into the reaction system, which catalytically oxidized the sulfur compounds in liquid phase (homogeneous catalysis). Also, it was determined that the tetrahedral Mo species (Mo_{th}) improved the ODS heterogeneous catalytic activity, the heterogeneous catalytic process contributed mainly to the catalytic activity of $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

It was observed that ODS activity with bimetallic catalysts, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, was not modified by preparing the catalysts either by successive impregnation or co-impregnation method; nevertheless, the ODS catalytic activity was promoted when the molybdenum surface loading was lower than the vanadium loading on the catalysts. The characterization and catalytic tests results showed that molybdenum-vanadium interaction resulted in a promotional effect, since it was observed an increase of the Mo-support interaction and a better V dispersion, which enhanced the ODS catalytic activity.

Additionally, bimetallic catalysts with larger preponderance of superficial species of Mo^{4+} , Mo^{6+} y V^{4+} showed an increase on the ODS catalytic activity compared to bimetallic catalysts with lower content of that superficial species. It was observed that the sulfur compounds reactivity was a function of the different Mo and V superficial species on the catalysts.

Nomenclatura

Abreviatura	Descripción	Unidades (SI)
n	número entero	-
λ	longitud de onda de los rayos-X incidentes	m
d_{hkl}	distancia interplanar, siendo hkl los índices de Miller del plano cristalino	nm
θ	ángulo de incidencia de los rayos-X incidentes	-
σ	área superficial ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa	m^2 / kg
φ_s	función trabajo del espectrómetro	eV
α	orden de reacción del DBT	-
β	orden de reacción del H_2O_2	-
$AlCl_3$	tricloruro de aluminio	-
Al_2O_3	alúmina	-
$Al-O(OH)$	pseudo-bohemita (precursor de alúmina)	-
BE	energía de enlace del orbital atómico	eV
BF_3	trifluoruro de boro	-
BuL	gamma-butirolactona	-
C	constante dependiente de la temperatura y del sistema gas-sólido	-
CTC	complejo de transferencia de carga	-
C_{DBT}	concentración de dibenzotiofeno en el sistema de reacción	mol
$C_2H_2O_4$	ácido oxálico	-
CH_3COOH	ácido acético	-
$C_{H_2O_2}$	concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema de reacción	mol

CO	monóxido de carbono	-
EEOH	2-etoxietanol	-
DBTs	compuestos dibenzotiofenos	-
DBT	dibenzotiofeno	-
Dec	decano	-
4,6-DMDBT	4,6-dimetil-dibenzotiofeno	-
DBTsO ₂	sulfonas-dibenzotiofenos	-
DBTO ₂	sulfona-dibenzotiofeno	-
4,6-DMDBTO ₂	4,6-dimetil-dibenzotiofeno-sulfona	-
DMF	N,N-dimetilformamida	-
DRX	difracción de rayos-X	-
GC-FID	cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de flama	-
GC-PFPD	cromatógrafo de gases equipado con un detector fotométrico de llama por pulsos	-
GC-MS	cromatógrafo de gases en línea con espectroscopia de masas	-
H ₂	hidrógeno	-
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno	-
H ₂ S	sulfuro de hidrógeno	-
HDS	hidrodesulfuración	-
HMA	heptamolibdato de amonio	-
HPC	hidroperóxido de cumeno	-
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico	-
$h\nu$	energía cinética del fotón incidente	J
I	intensidad de la luz que sale de la muestra	cd
I ₀	intensidad de la luz antes de irradiar la muestra	cd
k	constante cinética de rapidez de pseudo primer orden	1 / s
k'	constante cinética de rapidez de pseudo primer orden	1 / s
k_{DBT}	constante cinética del DBT	1 / s

KE	energía cinética total	eV
MCM-41	material mesoporoso, aluminio-silicato	-
4-MDBT	4-metil-dibenzotiofeno	-
4-MDBTO ₂	4-metil-dibenzotiofeno-sulfona	-
MeCN	acetonitrilo	-
MoS ₂	sulfuro de molibdeno	-
MoO _x	óxidos de molibdeno	-
MVA	metavanadato de amonio	-
N_A	número de Avogadro	# átomos / mol
NO _x	óxidos de nitrógeno	-
ODS	desulfuración oxidativa	-
P	presión de equilibrio	Pa
PM ₁₀	material particulado de 10 μm	-
P_0	presión de saturación del N ₂ líquido	Pa
r_{DBT}	rapidez de formación de dibenzotiofeno	mol / s
SbCl ₅	pentacloruro de antimonio	-
SEM-EDX	microscopía electrónica de barrido con una sonda de energía dispersiva de rayos-X	-
SiO ₂	óxido de sílice	-
SO _x	óxidos de azufre	-
SO ₂	dióxido de azufre	-
SO ₃	trióxido de azufre	-
TBHP	terbutil hidroperóxido	-
TiO ₂	óxido de titanio	-
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	óxido mixto de titanio-alúmina	-
T_{max}	temperatura máxima de reducción	-
TPR	reducción a temperatura programada	-
UV-vis	espectroscopia UV-visible	-
V	volumen de gas adsorbido	m ³

V_m	volumen de gas adsorbido en una monocapa	m^3
VO_x	óxidos de vanadio	-
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	-
$ZnCl_2$	dicloruro de zinc	-
ZrO_2	óxido de zirconio	-

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1

Introducción

La combustión de los combustibles fósiles es una fuente importante para la emisión de contaminantes ambientales, principalmente de contaminantes primarios como son: SO_x , NO_x , CO, hidrocarburos no quemados y material particulado PM_{10} . El azufre presente en los combustibles de transporte (diesel, gasolina, turbosina, etc), principalmente en forma de hidrocarburos poliaromáticos, es emitido por los vehículos automotores en forma de óxidos de azufre, SO_2 y SO_3 , los cuales reaccionan con las moléculas de agua en la atmósfera para dar lugar a la formación de ácido sulfúrico, componente principal de la lluvia ácida. La lluvia ácida provoca graves afectaciones al cambiar la acidez de ríos, lagos y suelos, además provoca erosión en las construcciones, es un elemento importante del “smog” ambiental, contribuye al calentamiento global y a la contaminación de agua de uso común. En el ser humano, la presencia de gases o partículas con carácter ácido dañan sensiblemente las vías respiratorias provocando enfermedades crónicas como bronquitis, asma o cáncer de pulmón. En otro sentido, el azufre proveniente de la combustión de combustibles fósiles envenena a los convertidores catalíticos impidiendo la oxidación de hidrocarburos, CO y NO_x ([Babich y col., 2003](#); [Song, 2003](#); [Srivastava, 2012](#)).

Debido a lo expuesto anteriormente, es imperativo incrementar la remoción de los compuestos de azufre de los combustibles de transporte. El proceso de HDS es la tecnología convencional para la remoción de azufre de las fracciones de petróleo, haciendo reaccionar H_2 con los compuestos de azufre a alta presión ($\sim 2 - 10 \text{ Mpa} / 20 - 100 \text{ atm}$) y temperatura ($\sim 300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) en presencia de catalizadores a base de MoS_2 promovidos por Co, Ni u otros metales, removiendo el azufre en forma de H_2S . Las legislaciones actuales en materia ambiental alrededor del mundo son cada vez más estrictas, debido a un aumento en la concentración de SO_x en el ambiente, generando una mala calidad del aire y las

Capítulo 1. Introducción

consecuencias que esto conlleva. Por lo tanto, se requiere que la cantidad de azufre en los combustibles sea mínima o prácticamente de cero. Sin embargo, la HDS ha mostrado limitaciones para lograr la remoción total de los compuestos de azufre, específicamente del diesel y fracciones más pesadas. Diversas tecnologías para la desulfuración de combustibles han sido investigadas con gran interés, con la finalidad de encontrar un proceso alternativo o complementario al de HDS para lograr la remoción ultra profunda de azufre (menos de 10 ppm de S).

La ODS es una tecnología que destaca de un conjunto de procesos alternativos de desulfuración, debido a su simplicidad y eficacia. El proceso de ODS remueve el azufre por medio de la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos a sus respectivas sulfonas y la remoción de las mismas por medio de destilación, adsorción o extracción física. El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y a menos de 80 °C en presencia de catalizadores a base de metales de transición y un agente oxidante. El proceso de ODS ha mostrado poder ser una tecnología complementaria al proceso de HDS, debido a que la ODS puede remover los compuestos más recalcitrantes (refractarios) del proceso de HDS, como los DBTs alquilsustituidos.

En este trabajo se realizó el estudio del proceso de ODS haciendo uso de catalizadores bimetalicos a base de Mo y V, utilizando soportes de Al_2O_3 o Al-O(OH) (como precursor de Al_2O_3) y H_2O_2 o TBHP como agentes oxidantes. Se estudió la actividad catalítica de ODS utilizando los compuestos más refractarios de las fracciones hidrotratadas como son: el DBT, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

El avance de la reacción, la cuantificación de los DBTs y de los productos de reacción, DBTsO_2 , se realizó por medio de cromatografía de gases haciendo uso de los tiempos de retención de los compuestos, los cuales fueron identificados por cromatografía de masas.

Los catalizadores se caracterizaron por medio de fisorción de N_2 , DRX, SEM-EDX, TPR y XPS. La actividad catalítica se discutió en términos de las especies superficiales y de las constantes de rapidez de pseudo primer orden en la reacción de ODS.

Capítulo 1. Introducción

En el capítulo II se expone el marco teórico que sienta las bases de este estudio experimental, se describen las diferentes tecnologías de remoción de azufre que han sido propuestas y se resalta la importancia del proceso de ODS como tecnología complementaria para la obtención de combustibles de ultra bajo contenido de azufre.

En el capítulo III se expone la metodología experimental del trabajo, así como las diversas pruebas de actividad realizadas.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, enfatizando su relevancia y aporte al conocimiento de la tecnología de ODS.

Posteriormente se presentan las conclusiones, las cuales resultan del análisis de los resultados obtenidos. En la parte final de este trabajo se presentan los apéndices, los cuales hacen referencia a las técnicas de titulación utilizadas en la experimentación.

Capítulo 2

Antecedentes

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se expone el fundamento teórico relacionado con el trabajo de investigación realizado, se abordará la normatividad que limita el contenido de azufre en los combustibles fósiles, así mismo se explican los aspectos que limitan al proceso de HDS para la obtención de combustibles de ultrabajo contenido de azufre. Finalmente, se explica la razón por la cual la tecnología de ODS ha surgido como un método atractivo y complementario al de la HDS.

2.1 El azufre como elemento natural en el petróleo

El 95 % de los transportes motorizados son dependientes del petróleo y casi la mitad del combustible generado es necesario para cubrir esta demanda, esto hace que las fuentes móviles sean una importante fuente de contaminación ambiental, con todos los subsecuentes efectos ([Babich y col., 2003](#); [Song, 2003](#); [Srivastava, 2012](#); [Colvile y col., 2001](#)). Según la [OECD/IEA, 2014](#), la demanda de energía se incrementará a 90 millones de barriles de petróleo por día para el 2020 (20 % más de la cantidad actual), lo cual implicará que la industria de refinación necesite de nuevas unidades para el procesamiento de una mayor cantidad de petróleo.

Los nuevos pozos localizados y recientemente explotados alrededor del mundo, indican que la calidad actual del crudo de petróleo es menor en comparación con la calidad del crudo años atrás. Las reservas encontradas son más pesadas (menor API) y más amargas (mayor contenido de azufre). Simulaciones y predicciones indican que dentro de los 15 años siguientes se tendrá un aumento del 1.28 %, en promedio, en el contenido de S en los nuevos

Capítulo 2. Antecedentes

crudos (**Hart World Refining and Fuel Service**). Lo anterior, representa un gran desafío para la industria mundial de la refinación, ya que será necesario procesar fracciones de petróleo más pesadas y de menor calidad en las unidades convencionales de hidrotratamiento, lo cual provocará dificultades para la remoción del azufre de los destilados intermedios (**Srivastava, 2012; Hoshi y col., 2004; Booth y col., 2001**). Las estimaciones en materia de energía indican que la demanda de diesel se verá incrementada en las próximas dos décadas; siendo este combustible uno de los contaminantes en cuanto a emisión de azufre se refiere, debido a la alta cantidad de compuestos refractarios de azufre (**OECD/IEA**).

En el caso particular de México, según los datos reportados por **Petróleos Mexicanos, 2014**, la producción de crudo pesado ha aumentado en los años recientes en poco más del 50 % de la producción total en el año 2014, siendo el activo Ku-Maloob-Zaap una de las principales fuentes de crudo pesado.

Nuevas regulaciones a nivel mundial establecen la reducción de azufre en los combustibles de transportación. En México, la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, dicha norma limita el contenido máximo de azufre en diesel a 15 ppm (**SEMARNAT-SENER-SCFI, 2005**); en la Unión Europea la norma EURO VI y en Estados Unidos la EPA (Clean Air Act, Tier 2) han establecido un contenido máximo de azufre en diesel menor a 15 ppm, igualmente en Japón y otros países de Europa (**Babich y col., 2003; Song, 2003**); en otros países la reducción de la cantidad de azufre es menos estricta, por ejemplo, en la India, el azufre del diesel se redujo a 50 ppm desde el 2010 (**Srivastava, 2012; Rao y col., 2007**).

Además, la Worldwide Fuel Charter, establecida por fabricantes de motores y autos, sugiere el uso de combustibles con cero contenido de azufre en un lapso de 5 a 10 años. Regulaciones similares han sido introducidas para el combustible diesel de unidades no móviles (non-road diesel engines) (**García-Gutiérrez y col., 2012**).

Valdivia y col., 2008 afirma que, la capacidad de refinación en México no ha crecido desde hace casi tres décadas. Por eso, importamos más de la tercera parte de las necesidades de petrolíferos en el país. En 2006 las importaciones de petrolíferos llegaron a 364 mil barriles

Capítulo 2. Antecedentes

diarios, generando un déficit comercial de más de 5 mil millones de dólares. Las importaciones de gasolinas representaron 38.8% del consumo nacional, con el principal propósito de mejorar la calidad de las gasolinas en el país (disminución en el contenido de azufre). En el ámbito de los procesos industriales, es urgente construir tres nuevas refinerías y concluir el programa de reconfiguración y modernización del sistema nacional de refinación para producir gasolinas y diesel de ultra bajo contenido de azufre y sustituir las crecientes importaciones en la materia.

La **Secretaría de Energía, 2011** afirma que la demanda de gasolinas y diesel crecerá a un ritmo del 4% anual. Es por ello que es necesario implementar métodos tecnológicos que permitan llegar a un ultrabajo contenido de azufre (menos de 10 ppm).

Al igual que en el caso de México, el crudo pesado tendrá el mayor nivel de producción en todos los pozos petroleros a nivel mundial. Por lo tanto, es imperativo el desarrollo de tecnologías que permitan manejar adecuadamente este tipo de crudos, para poder producir petrolíferos de mejor calidad, como lo es el diesel de ultrabajo contenido de azufre con menos de 10 ppm de S.

Babich y col., 2003, clasificaron las tecnologías para la remoción de azufre de acuerdo al tipo de proceso utilizado. Esta clasificación separa a los procesos que utilizan un tratamiento catalítico y los que usan un método físico-químico para su remoción. La **Figura 2.1** muestra la clasificación de las técnicas para desulfuración.

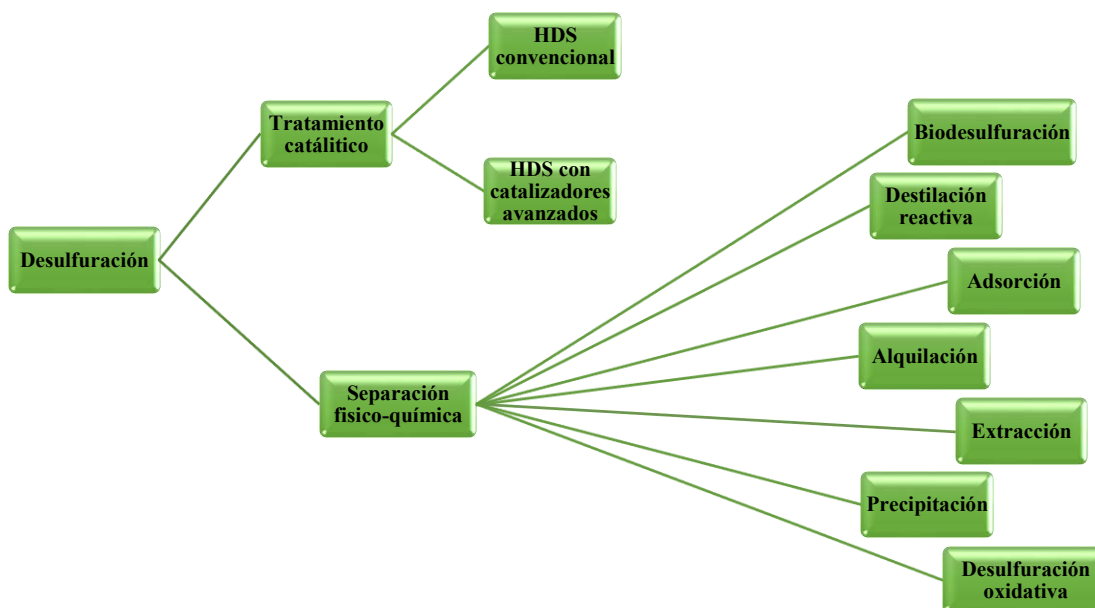


Figura 2.1 Clasificación de las tecnologías de desulfuración, **Babich y col., 2003**

2.2 Método convencional para la remoción de azufre: Hidrodesulfuración

La HDS es la tecnología convencional para la remoción de los compuestos de azufre de las fracciones de petróleo. La HDS involucra el tratamiento de las fracciones de petróleo con H_2 a alta presión ($\sim 2 - 10$ Mpa / $20 - 100$ atm) y temperatura ($\sim 300 - 400$ °C), el azufre es removido en forma de H_2S utilizando catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$ o $NiMo/Al_2O_3$, el H_2S resultante es enviado a las plantas del proceso Claus para convertirlo en azufre elemental. El H_2S puede ser adsorbido en el catalizador e impedir las reacciones catalíticas de HDS y además también se puede recombinar con olefinas en el reactor, disminuyendo la eficiencia del proceso de HDS (**Babich y col; 2003; Song, 2003**).

El azufre presente en las fracciones de petróleo se encuentra distribuido en diferentes clases de moléculas orgánicas: mercaptanos, tioles, sulfuros, disulfuros, benzotiofenos, dibenzotiofenos, etc, dichos compuestos organoazufrados presentan diferente reactividad en el proceso de HDS. La **Figura 2.2** muestra la reactividad de los compuestos de azufre en el

Capítulo 2. Antecedentes

proceso de HDS dependiendo del tipo de molécula y corte de petróleo; donde se observa que entre más grande sea la molécula y entre más grupos sustituidos tenga esta, mayor será la dificultad de remoción (Schulz y col., 1999; Houalla y col., 1980).

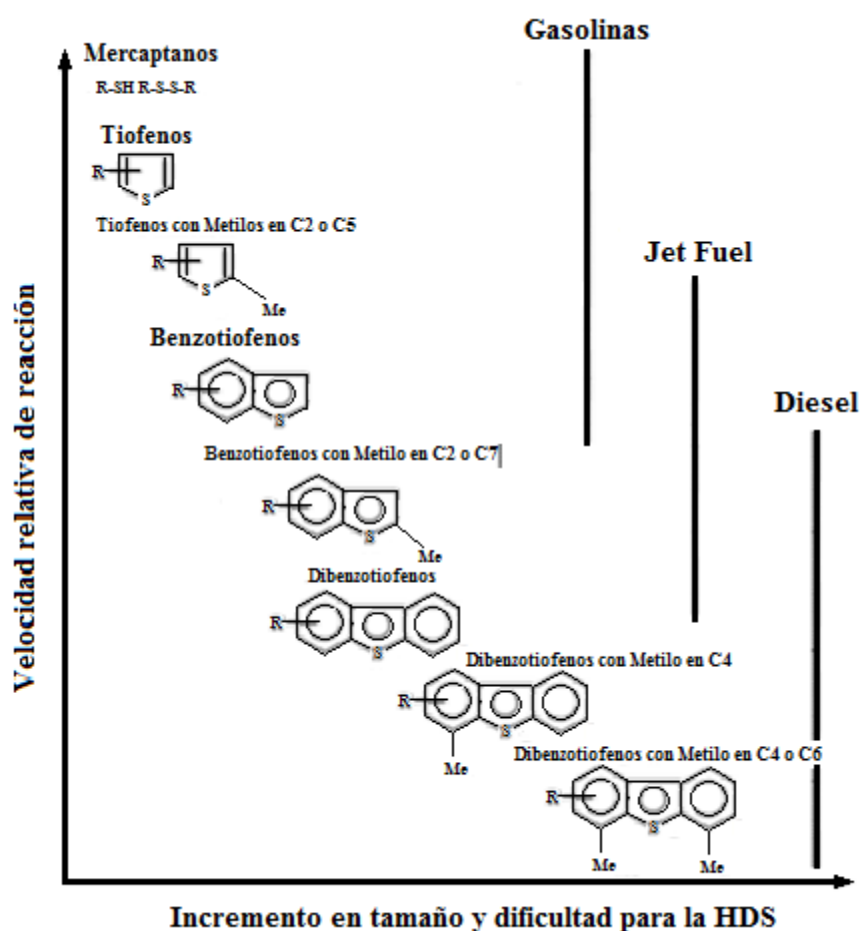


Figura 2.2 Reactividad de los compuestos de azufre en HDS, Song, 2003

La HDS remueve fácilmente mercaptanos, sulfuros, bisulfuros y tiofenos, este tipo de compuestos se encuentran principalmente en fracciones ligeras como gasolinas, turbosina, jet fuel, etc. Compuestos tiofenicos altamente sustituidos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y derivados dibenzotiofenos con impedimento estérico en el átomo de azufre son más difíciles

Capítulo 2. Antecedentes

de remover por medio del proceso de HDS, estos compuestos se encuentran principalmente en fracciones más pesadas de petróleo como lo es el diesel o gasóleos (**Babich y col., 2003; Song y col., 2003; Srivastava, 2012**). Por lo tanto, la remoción de los DBTs y sus derivados alquilados es crucial para la obtención de combustibles de ultra bajo azufre (**Feng, 2010; Stanislaus y col., 2010**).

El combustible diesel está formado por una mezcla de diferentes fracciones provenientes de diversas unidades del proceso de refinación: diesel proveniente de la torre de destilación primaria, diesel del aceite cíclico ligero (ACL), diesel del proceso de hidrodesintegración y diesel de la unidad de coquización. Las fracciones diesel de la torre de destilación primaria y de las unidades de hidrodesintegración tienen en general una buena calidad de combustible (número de cetano, densidad, contenido total de aromáticos, contenido de azufre (80 ppm de S)). Las fracciones del ACL y de las unidades de coquización, contienen una alta cantidad de azufre (~ 2500 ppm), bajo número de cetano (~ 20), altas densidades y un alto contenido de aromáticos y poliaromáticos (~80 y 90 %) (**Srivastava, 2012**).

La HDS de fracciones diesel provenientes de la torre de destilación atmosférica permite la producción de combustibles diesel con un contenido de azufre menor a 10 ppm. Sin embargo, las fracciones diesel provenientes de unidades de tratamiento son más difíciles de desulfurar ya que son más pesadas y de menor calidad (mayor gravedad API y alto contenido de azufre). Las fracciones diesel de este tipo, contienen compuestos organoazufrados recalcitrantes o refractarios, los cuales son difíciles de remover principalmente debido a problemas de tipo estérico; siendo DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT los compuestos dibenzotiofénicos más difíciles de remover, debido a la presencia de grupos metilo sustituyentes (**Srivastava, 2012; Whitehurst y col., 1998; Shafi y col., 2000; Otsuki y col., 2000**).

Los combustibles diesel intermedios, después del procesamiento convencional de HDS contienen alrededor de 500 - 300 ppm de S, esto implica una eficiencia del 90 % en el proceso de HDS. Cumplir con las normativas especificadas por las autoridades ambientales a nivel mundial, implica aumentar la eficiencia de la HDS al 99.99 % (**Toru y col., 1997; Topsøe y col., 1999**). Las refinerías enfrentan el problema de producir combustibles con ultrabajo

Capítulo 2. Antecedentes

contenido de azufre, pero esta reducción en el contenido de S implica trabajar a elevadas temperaturas (mayores a 300°C) y presiones (2 -10 Mpa) en los reactores de HDS (**Babich y col., 2003; Song, 2003; Srivastava, 2012**). En este sentido, diversas investigaciones han indicado que son necesarias ciertas reconfiguraciones en los equipos de hidrodesulfuración como son: el diseño de reactores que trabajen con un menor LSHV o mayor volumen de catalizador y lo cual incrementaría el volumen del reactor en un factor de 5 a 7 (**Song, 2003**), realizar la HDS en un proceso multietapas (**Campos-Martin y col., 2010**), evitar el envenenamiento del catalizador debido a la alta producción de H₂S (**Knudsen y col., 1999; Sie, 1999; Mochida y col., 1996**) o bien el uso de catalizadores avanzados para la HDS a base de soportes mixtos o el desarrollo de catalizadores trimetálicos preparados de manera no convencional (**Solis y col., 2007; Huirache-Acuña y col., 2015; Romero-Galarza y col., 2011; Ramírez y col., 2012**), entre otros.

El desarrollo de catalizadores avanzados para la HDS profunda se ha enfocado en diversos aspectos involucrados en la catálisis del proceso de desulfuración. Diversas estrategias han sido investigadas por la comunidad científica para el desarrollo de catalizadores: mejorar la hidrogenación del anillo aromático de los compuestos de azufre, incorporar acidez superficial para inducir la isomerización de grupos metilo, mejorar la capacidad para la resistencia o remoción de sustancias inhibitorias (H₂S y especies de N), incrementar la cantidad de metal activo (Mo, W, Co, etc.), modificar el método de preparación agregando promotores como P, B, F, la incorporación de algún metal noble como Pt, Pd, Ru o el uso de diversos soportes como MCM-41, carbón, TiO₂, TiO₂-Al₂O₃ (**Stanislaus y col., 2010**).

Varios catalizadores avanzados para la HDS han sido desarrollados y comercializados por diversas compañías; por ejemplo, Akzo Nobel y Exxon, produjeron catalizadores con un nuevo soporte de alúmina y una alta dispersión de metales (KF 756), así como también catalizadores de alta porosidad (KF 757). También produjeron catalizadores con una mayor cantidad de sitios activos tipo II (STARS), los cuales permiten una mayor remoción del azufre de los compuestos con impedimento estérico (**Babich y col., 2003**). Los catalizadores NEBULA, desarrollados por Exxon Mobil, Akzo Nobel y Nippon Ketjen, son catalizadores másicos que no requieren soportes porosos y son muy activos para el tratamiento de las

Capítulo 2. Antecedentes

fracciones pesadas, como el diesel, en comparación con el catalizador STARS. En general todos estos catalizadores son desde 2 hasta 16 veces más activos que un catalizador convencional de CoMo (**Campos-Martin y col., 2010**).

La implementación del proceso de HDS en varias etapas ha sido una de las estrategias que se han sugerido para lograr la ultra profunda desulfuración. Se han reportado diversos procesos de HDS en dos o tres etapas y que han alcanzado una remoción profunda de azufre en los destilados intermedios; por ejemplo, UOP projects ha conseguido la obtención de combustibles con un contenido de 5 ppm de azufre a la salida del reactor final en un proceso de tres reactores consecutivos de HDS, de la misma manera que tecnologías de Chevron o EMRE (**Stanislaus y col., 2010**).

Diversas investigaciones han señalado que la severidad de las condiciones de operación para la HDS profunda implica la disminución de la calidad del diesel por debajo de las normas estipuladas, debido a la producción de combustibles con menores especificaciones en requerimientos como el contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, contenido total de aromáticos, contenido de aromáticos polinucleares, así como la temperatura de destilación (**Babich y col., 2003; Song, 2003; Stanislaus y col., 2010**).

Todas las estrategias sugeridas por la comunidad científica para la desulfuración ultra profunda de combustibles implican la inversión de gran capital. Debido a esto, diversas tecnologías alternativas o complementarias al proceso de HDS se han estudiado para lograr la ultra profunda desulfuración de combustibles, lo cual reduciría el capital de inversión (**Ismagilov y col., 2011**).

Así entonces, el surgimiento de tecnologías no convencionales para la desulfuración ultraprofunda de combustibles es debido a dos razones principales:

- 1) La reducción del capital de inversión en la obtención de combustibles de ultrabajo contenido azufre, reemplazando o complementando el proceso de HDS.

- 2) La dificultad de remoción de compuestos organoazufrados refractarios como el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT por medio de la HDS, debido al impedimento estérico alrededor del átomo de azufre.

A continuación, serán descritas brevemente las principales tecnologías no convencionales para la remoción de azufre de los combustibles, las cuales han sido clasificadas como tecnologías físico-químicas. Las tecnologías descritas serán: biodesulfuración, extracción, adsorción, precipitación, alquilación, destilación reactiva y desulfuración oxidativa.

2.3 Tecnologías no convencionales de desulfuración

2.3.1 Biodesulfuración

La biodesulfuración es una tecnología que remueve el azufre de los combustibles fósiles por medio de bacterias que son capaces de metabolizar el azufre, debido a que el azufre es un compuesto necesario para el crecimiento y el desarrollo de las actividades biológicas de las mismas. El azufre generalmente es necesario para mantener la estructura de algunas coenzimas (como la coenzima A, tiamina y biotina), aminoácidos y proteínas (Alves y col., 2015).

Las bacterias en función de sus enzimas y vías metabólicas pueden satisfacer sus requerimientos de azufre de diferentes fuentes, algunos microorganismos pueden consumir los compuestos de azufre, como los dibenzotiofenos, y reducir así la cantidad de azufre presente en una muestra de combustible.

Se han reportado dos mecanismos principales por los que el azufre es removido de los compuestos de azufre (Alves y col., 2015):

- 1) La degradación destructiva (destrucción del anillo bencénico) por la ruptura del enlace C-C.
- 2) La desulfuración directa por la ruptura del enlace C-S.

Capítulo 2. Antecedentes

Ha sido mostrado que los diferentes compuestos de azufre pueden ser removidos selectivamente por distintos tipos de microorganismos, lo cual ha generado una exhaustiva investigación en el desarrollo de esta tecnología (Mohebbali y col., 2008). Se han dirigido investigaciones en ingeniería genética con el objetivo de cultivar microorganismos que tengan un amplio espectro de desulfuración, así como también microorganismos que tengan alta resistencia a un ambiente orgánico. Por ejemplo, se ha determinado que las cepas de *Rhodococcus* sp y *Pseudomonas* sp son eficaces para desulfurar DBT y los alquil DBT's. Pero se ha encontrado que algunas otras cepas son selectivas hacia compuestos organoazufrados más específicos.

Energy BioSystems Corporation fue la única empresa comercial dedicada a la implementación de la tecnología de biodesulfuración para el tratamiento de diesel, además, los surfactantes producidos como residuo del proceso pueden ser utilizados como productos de alto valor agregado, los cuales pueden ser comercializados para la economía del proceso (Stanislaus y col., 2010; Monticello y col., 2000).

2.3.2 Destilación catalítica

La destilación reactiva o destilación catalítica es una tecnología que consiste en el acoplamiento de las reacciones químicas de la desulfuración y la separación de los productos de reacción, todo en un mismo equipo.

En la destilación catalítica se llevan a cabo las reacciones típicas de la HDS para los compuestos de azufre, por lo que se propone utilizar los mismos catalizadores de la HDS. Sin embargo, en comparación con la HDS convencional, la eficiencia en la remoción de azufre puede incrementarse debido a la separación de los productos y la disipación del calor de reacción simultáneamente con la reacción catalítica. Esto evitaría entre otras cosas, el envenenamiento del catalizador por la adsorción de H_2S y se inhibiría la disminución de la actividad catalítica (Babich y col., 2003; Song, 2003; Srivastava, 2012; Stanislaus y col., 2010).

Capítulo 2. Antecedentes

Se ha señalado que la configuración de la tecnología de destilación reactiva permite operar con flujos de alimentación en co-corriente o en contracorriente, por lo tanto, el nivel de remoción de azufre es dependiente de la configuración seleccionada, debido a la existencia de la destilación simultánea en el equipo. Además, la corriente de alimentación puede ser dividida en dos o más fracciones, las cuales pueden reaccionar con distintas camas catalíticas dependiendo de las características de cada fracción (Götze y col., 2001).

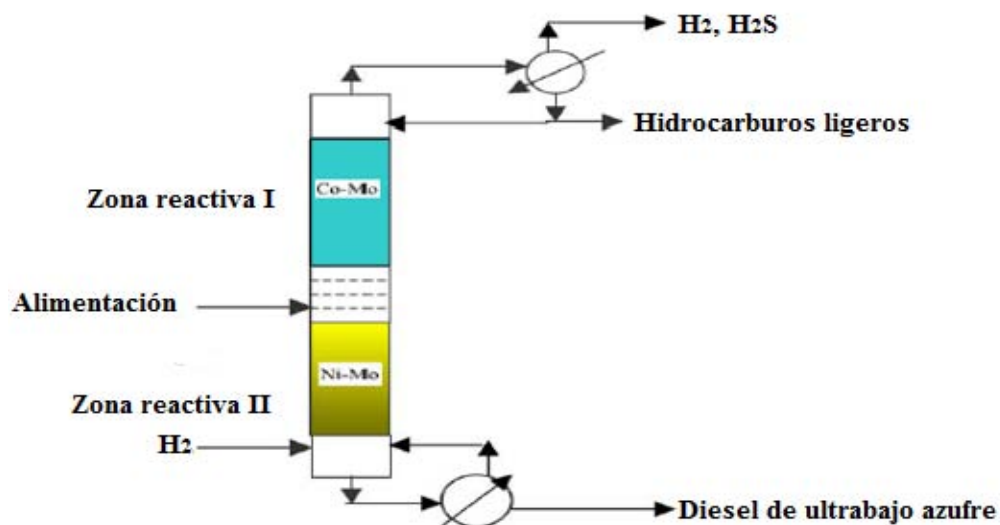


Figura 2.3 Diseño de una columna de destilación reactiva para desulfuración, **Viveros-García y col., 2005**

Por ejemplo, en la **Figura 2.3** se muestra una columna de destilación reactiva, la cual contiene dos camas catalíticas separadas por platos de destilación. Cuando entra la alimentación, ésta es separada en una fracción pesada (rica en componentes refractarios como DBT's) y en una fracción ligera (rica en compuestos ligeros de azufre como mercaptanos u olefinas). La zona catalítica II utiliza un catalizador NiMo, el cual tiene una mayor tendencia a hidrogenar los anillos aromáticos de los compuestos refractarios como 4-MDBT o 4,6-DMDBT. La zona catalítica I utiliza un catalizador de CoMo, el cual tiene una mayor

Capítulo 2. Antecedentes

tendencia hacia la ruptura del enlace C-S de los compuestos más ligeros de la corriente. La corriente de gas H_2 entra en un plato debajo de la zona catalítica II, por lo tanto, para la zona catalítica II se tiene un proceso en contracorriente y un proceso en co-corriente para la zona catalítica I. La configuración anterior presenta la ventaja de tener una mayor concentración de H_2 en la fracción más pesada y la cantidad necesaria de H_2 para la fracción más ligera (Viveros-García y col., 2005).

2.3.3 Adsorción

La tecnología de desulfuración por adsorción consiste en la remoción de los compuestos organoazufrados por medio de un proceso de adsorción en un adsorbente sólido. La eficiencia en la remoción de azufre está determinada por la capacidad de adsorción del adsorbente, la selectividad hacia los compuestos organoazufrados, su durabilidad y su regenerabilidad. El proceso de desulfuración puede realizarse por adsorción física o por adsorción reactiva (Stanislaus y col., 2010).

Después de la adsorción física de los compuestos organoazufrados en un sólido adsorbente, estos se remueven por medio de un lavado con un disolvente, resultando en un alto flujo de organoazufrados en el disolvente de lavado y en la recuperación de la capacidad de adsorción del sólido adsorbente.

La adsorción reactiva consiste en la interacción química de la molécula de azufre con el adsorbente utilizando una corriente de gas H_2 , así entonces, los organoazufrados son fijados al adsorbente usualmente en la forma de sulfuros, como se puede observar en la **Figura 2.4**.

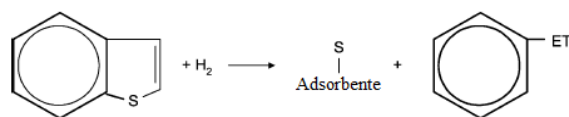


Figura 2.4 Mecanismo de desulfuración por adsorción reactiva, Stanislaus y col., 2010

Capítulo 2. Antecedentes

Cuando el absorbente es regenerado, el azufre se remueve como H_2S , S o SO_x , dependiendo del proceso de regeneración aplicado, mientras que la parte hidrocarbonada de los organoazufrados permanece sin cambios estructurales (Meier y col., 2001).

Phillips Petroleum Co., utilizó la adsorción reactiva (Phillips S Zorb technology) para remover el azufre de la gasolina y el diesel. El proceso S Zorb opera en condiciones severas ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C} - 410\text{ }^{\circ}\text{C}$) y ($P = 0.2 - 2\text{ Mpa}$) para mejorar la reactividad en el proceso. Con esta tecnología, pudo ser removido el 98 % del S presente en una corriente con 1100 ppm de S, sin deteriorar la calidad del combustible final (Babich y col., 2003).

Otra alternativa para desulfuración de combustibles (diesel y gasolina) consiste en la adsorción selectiva para la remoción de azufre (SARS), este tipo de adsorción se realiza en condiciones ambientes y sin uso de hidrógeno (Ma y col., 2002).

Las posibles geometrías de coordinación de tiofenos en complejos organometálicos, sugiere las probables configuraciones de compuestos tiofénicos en la superficie de adsorbentes conteniendo metales de transición, como se muestra en la **Figura 2.5**. Compuestos tiofénicos y compuestos aromáticos azufrados pueden interactuar, por medio del átomo de azufre o por medio de la parte aromática, con un átomo metálico. Solo dos tipos de interacciones, $\eta^1\text{-S}$ y $s1\text{-}\mu^3$ involucran la interacción del átomo de azufre con uno o dos átomos metálicos, respectivamente (Song, 2003).

La base científica del proceso SARS consiste en la existencia un sitio específico para la interacción entre las especies de azufre y los átomos metálicos. Una amplia variedad de adsorbentes basados en complejos metálicos de transición soportados en materiales porosos, zeolitas, óxidos metálicos mixtos, carbón activado, etc, han sido investigados. Se ha reportado la adsorción de compuestos tiofénicos y de compuestos aromáticos azufrados por medio de la complejacion π , utilizando Cu y Ag soportados en zeolitas (Ma y col., 2002; Velu y col., 2002).

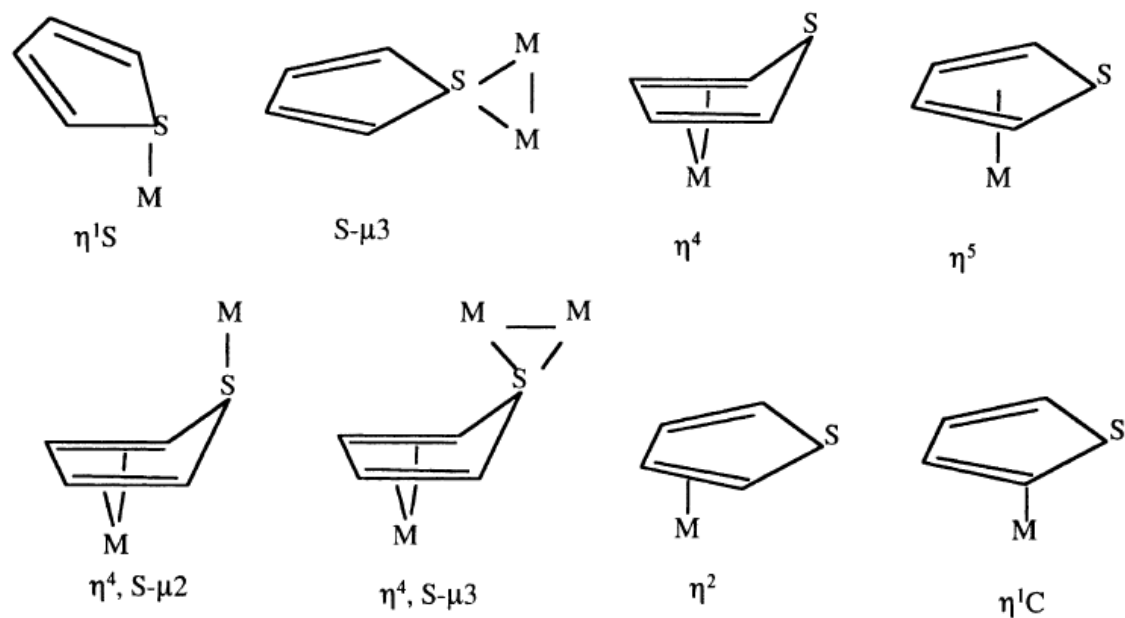


Figura 2.5 Coordinación de tiofenos y aromáticos azufrados con sitios metálicos (M), Stanislaus y col., 2010

Se realizó el proceso de desulfuración selectiva, PSU-SARS, utilizando gasolina comercial con 210 ppm de azufre utilizando adsorbentes de Ni-soportados, con lo cual se logró la producción de gasolinas con ultrabajo contenido de azufre (Babich y col., 2003; Song, 2003; Stanislaus y col., 2010).

Se han propuestos esquemas de procesos combinados que integran la adsorción selectiva y la HDS. Por ejemplo, en el proceso SARS + HDS se realiza primero la adsorción selectiva, SARS, de compuestos de azufre de una corriente con alto contenido de azufre y posteriormente se realiza la HDS de la corriente parcialmente desulfurada utilizando un catalizador de alta actividad de HDS como CoMo/MCM-41 (Song, 2003).

2.3.4 Alquilación

La alquilación se basa en la incorporación de grupos funcionales en los compuestos organoazufrados, con la finalidad de aumentar el punto de ebullición de los compuestos de azufre; lo cual permitirá la separación de las fracciones ligeras por destilación simple en un proceso posterior.

British Petroleum patentó y comercializó el proceso “olefinic alkylation of thiophenic sulfur”, OATS, en el cual removió el azufre de corrientes de gasolinas de FCC ([Shiraishi y col., 2001](#)). La tecnología de alquilación se basa en la reacción de los tiofenos con olefinas que se adicionan en la corriente de proceso, como se muestra en la **Figura 2.6**. Los compuestos tiofenicos son alquilados en el reactor OATS empleando un catalizador ácido como BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 o SbCl_5 soportado en sílice, alúmina o sílice-alúmina.

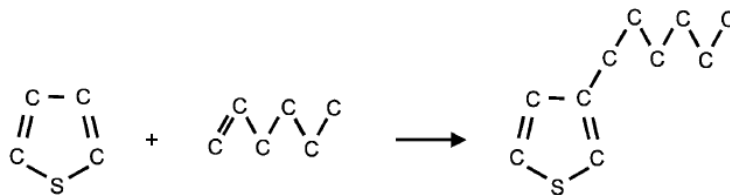


Figura 2.6 Alquilación de tiofenos con olefinas, [Stanislaus y col., 2010](#)

La temperatura de ebullición de los alquilados tiofenicos aumento significativamente respecto a la temperatura de ebullición de los compuestos tiofenicos sin alquilar, $\sim 85^\circ\text{C}$ para compuestos tiofeno, 221 y 259°C para 3-hexiltiofeno y 2-octiltiofeno, respectivamente. Posteriormente, la alimentación se envía a una columna de destilación donde se separa en nafta ligera libre de azufre y una corriente pesada rica en azufre. La corriente ligera de nafta se envía al pool de gasolinas. Empleando la tecnología OATS, puede ser removido casi el 99.5% del azufre de una corriente de gasolina con 2330 ppm, para producir un combustible con bajo contenido de azufre (< 20 ppm), con una disminución en el número de octano de tan solo dos unidades.

La **Figura 2.7** muestra la combinación del proceso OATS con el proceso de HDS. Primeramente, se realiza la remoción de los compuestos de azufre por medio del proceso de alquilación, después del proceso de destilación, la corriente con los compuestos de azufre remanentes se trata en el reactor de HDS, obteniendo así un combustible con bajo contenido de azufre.

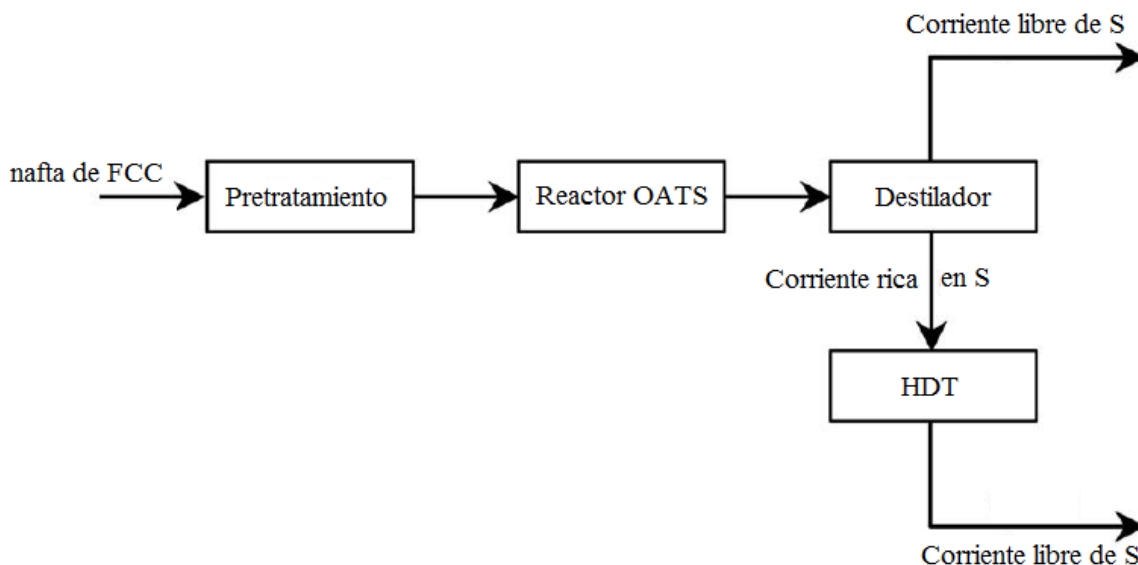


Figura 2.7 Esquema de proceso de OATS, Babich y col., 2003

2.3.5 Precipitación

La precipitación es una tecnología que permite la remoción de compuestos de azufre de los combustibles de transporte, por medio de la complejación de los organoazufrados en forma de un complejo de transferencia de carga, CTC, o también llamado complejo electrodonador-aceptor (EDA). La formación de los CTC es función de la alta densidad electrónica que existe alrededor del átomo de S en los compuestos benzotiofenicos y los alquilbenzotiofenos (Milenkovic y col., 1999).

Capítulo 2. Antecedentes

En la **Figura 2.8** se observa que los compuestos organoazufrados presentes en el diesel o en destilados intermedios, presentan altos valores de densidad electrónica alrededor del átomo de S. Compuestos refractarios como DBT, 4-DMDBT y 4,6-DMDBT tienen la capacidad de donar electrones a alguna especie con carácter electrófilo (**Breysse y col., 2003**).

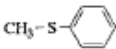

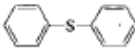
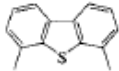
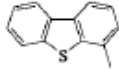
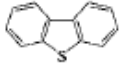




compuestos de azufre	estructura	densidad electrónica	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)
metilfenil sulfuro		5.915	2.95 × 10 ⁻¹
tiofenol		5.902	2.70 × 10 ⁻¹
difenil sulfuro		5.860	1.56 × 10 ⁻¹
4,6-dimetildibenzotiofeno		5.760	7.67 × 10 ⁻²
4-metildibenzotiofeno		5.759	6.27 × 10 ⁻²
dibenzotiofeno		5.758	4.60 × 10 ⁻²
1-benzotiofeno		5.739	5.74 × 10 ⁻³
2,5-dimetiltiofeno		5.716	-
2-metiltiofeno		5.706	-
tiofeno		5.696	-

Figura 2.8 Densidad electrónica y constantes de rapidez de compuestos organoazufrados, **Otsuki y col., 2000**

Los compuestos aceptores π son moléculas con deficiencia electrónica o deslocalización de carga electrónica (ver **Figura 2.9**), como benzoquinona, tetracianoquino-dimetano, tetranitrofluorenona, dinitrofluorenona, 2,3-dicloro-5,6-diciano-benzoquinona, antraquinona

Capítulo 2. Antecedentes

e interaccionan fácilmente con compuestos donadores π , las cuales son moléculas con alta densidad electrónica, formando así diferentes CTC (Meille y col., 1998).

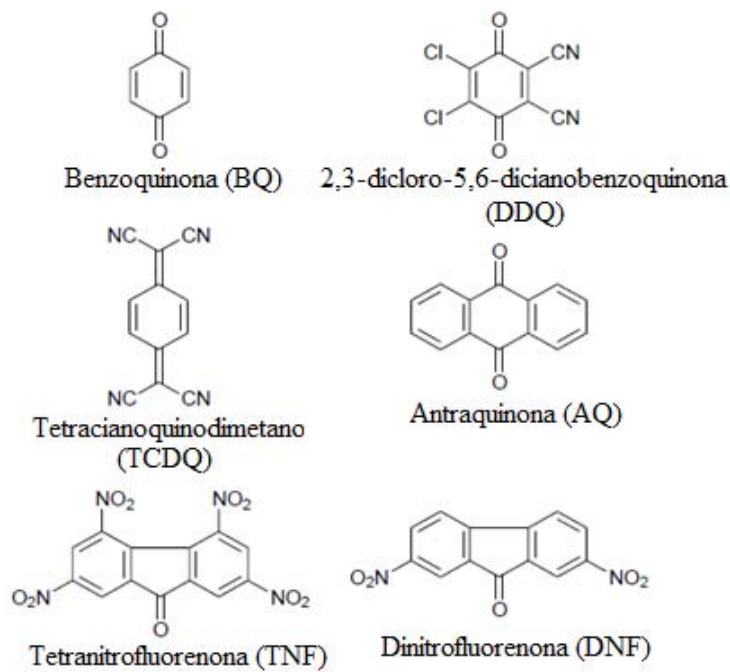


Figura 2.9 Algunos tipos de aceptores π , Meille y col., 1998

En la **Figura 2.10** se muestra el acoplamiento entre la molécula de 4,6-DMDBT y TNF, donde se observa que la parte aromática de la molécula organoazufrada interacciona con el aceptor π .

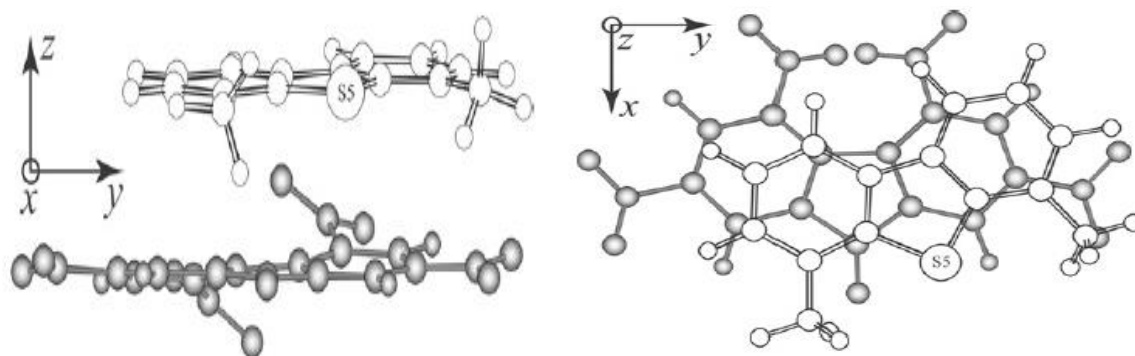


Figura 2.10 Acoplamiento de la molécula 4,6-DMDBT (blanco) con TNF (gris). Izquierda: vista lateral. Derecha: vista frontal

2.3.6 Extracción

2.3.6.1 Extracción con solventes convencionales (orgánicos)

La desulfuración por extracción física se basa en la polaridad de los compuestos organoazufrados, al ser altamente polares pueden ser extraídos utilizando disolventes orgánicos de alta polaridad, como se muestra en la **Figura 2.11**. La extracción de compuestos de azufre utilizando disolventes polares como alcohol, acetona, polietilenglicol y disolventes que contienen nitrógeno, ha logrado la remoción del 50 - 90 % del azufre inicial en una corriente de combustible dependiendo el número de ciclos de extracción (**Bailes, 1981**).

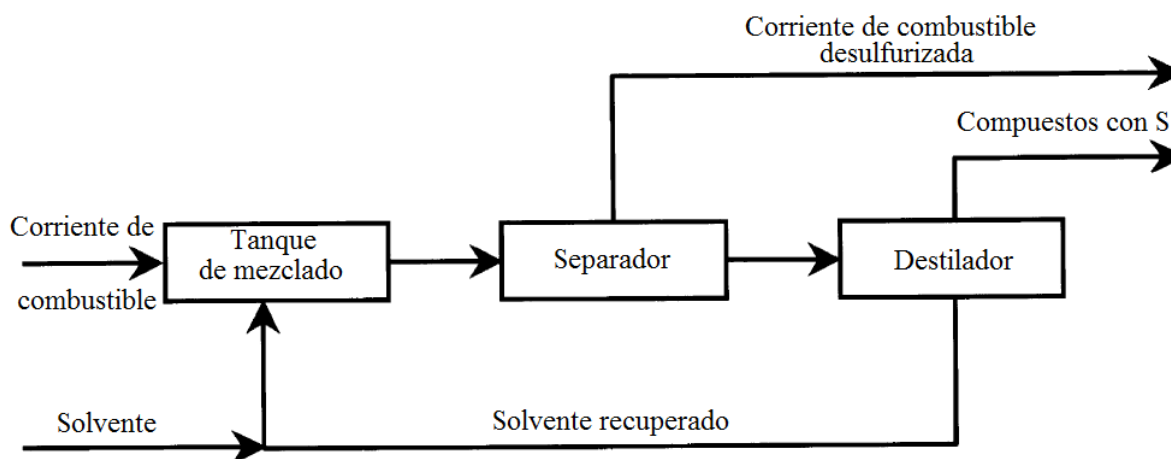


Figura 2.11 Esquema de proceso de la desulfuración por extracción, **Babich y col., 2003**

Bailes, 1981 estudio la extracción de compuestos de azufre presentes en destilados ligeros, utilizando disolventes orgánicos como acetonitrilo, dimetil sulfóxido y tetrametileno sulfona. Se reportó que el equilibrio de extracción se alcanzó en cinco minutos o menos y que la separación de fase ha sido lograda en 10 s, concluyendo entonces, que el acetonitrilo fue un disolvente adecuado para lograr la desulfuración ultra profunda, debido a su alta capacidad de extracción.

2.3.6.2 Extracción con líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales líquidas debajo de los 100 °C con una presión de vapor muy baja. La aplicación de los líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido se ha incrementado en los últimos años, debido a la manipulación del carácter hidrofóbico o hidrofílico de los mismos por la modificación de los grupos catiónicos o aniónicos (Brennecke y col., 2001).

Líquidos iónicos tipo cloroaluminatos, hexafluorofosfatos y tetrafluoroboratos han mostrado buena selectividad para la extracción de componentes organoazufrados de diesel. Holbrey y col., 2008 utilizaron líquidos iónicos, con distintas modificaciones en los grupos catiónicos y aniónicos, para la extracción líquido-líquido de dibenzotiofenos en dodecano. Se observó que la capacidad de extracción fue función del tipo de catión insertado en la estructura del líquido iónico. De tal manera que, la extracción de compuestos de azufre utilizando líquidos iónicos parece ser una buena alternativa para la disminución de azufre en los combustibles fósiles, como se muestra en la **Figura 2.12**.

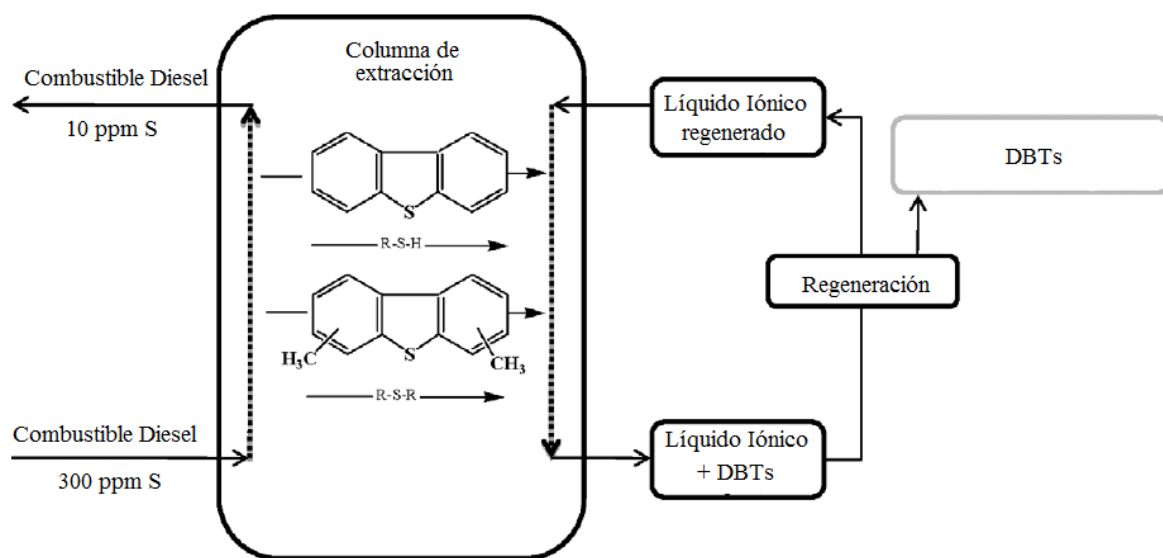


Figura 2.12 Esquema de proceso de extracción con líquidos iónicos, Stanislaus y col., 2010

2.3.7 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa ha sido estudiada extensivamente en los últimos 13 años como una tecnología alternativa o complementaria para la desulfuración de combustibles de transporte ([Babich y col., 2003](#); [Song, 2003](#); [Srivastava, 2012](#); [García-Gutierrez y col., 2012](#); [Stanislaus y col., 2010](#); [Campos-Martin y col., 2010](#); [Ismagilov y col., 2011](#)). La desulfuración oxidativa consiste en la oxidación de los compuestos de azufre a sus respectivas sulfonas, las cuales tienen una mayor polaridad que los compuestos de azufre iniciales, por lo tanto, pueden ser removidas fácilmente por medio de procesos de destilación, extracción física o adsorción. La ODS se lleva a cabo a presión atmosférica y menos de 80 °C, utilizando un agente oxidante y un catalizador ([Campos-Martin y col., 2010](#); [Qian, 2008](#)).

La ODS ha sido considerada como un tratamiento posterior a la HDS convencional para lograr una desulfuración profunda, debido a la relación complementaria de ambos procesos. Mientras que la HDS puede remover con facilidad mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, alquilados tiofenos; la ODS puede remover compuestos refractarios de HDS como los benzotiofenos, dibenzotiofenos y derivados alquilados. Así entonces, muchos autores han propuesto realizar la ODS de corrientes diesel previamente hidrotratadas ([Qian, 2008](#)).

Las ODS se lleva a cabo a bajas temperaturas (< 100 °C) y a presión atmosférica utilizando catalizadores sólidos o líquidos y un agente oxidante. La ODS de combustibles de transporte puede producir combustibles con ultrabajo contenido de azufre < 10 ppm de S ([Otsuki y col., 2000](#); [Ito y col., 2006](#)); lo mencionado anteriormente hace del proceso de ODS un proceso asequible, dadas las condiciones de operación y la capacidad de remoción que se puede lograr ([Kwang-Eun y col., 2013](#); [Anisimov y col., 2009](#)).

Se han reportado diferentes configuraciones para el proceso de ODS. [Tam y col., 1990](#) reportaron la oxidación de los compuestos de azufre en un diesel sin hidrotratar, con la posterior remoción de las sulfonas producidas utilizando un disolvente de extracción. [Timko y col., 2014, 2016](#) realizaron la oxidación de compuestos de azufre en un diesel comercial, y removieron las sulfonas generadas por medio de un proceso de adsorción. [Wen-Hen y col.,](#)

2003 reportaron la oxidación de los compuestos de azufre de un diesel comercial, el cual fue puesto en contacto con un disolvente de extracción, en un sistema líquido-líquido (diesel-disolvente de extracción), realizando la extracción y la posterior oxidación de los compuestos de azufre.

De acuerdo a lo comentado anteriormente, principalmente se han reportado dos configuraciones en los sistemas de ODS: sistemas de oxidación-extracción y sistemas de extracción-oxidación. En los sistemas de oxidación-extracción los compuestos de azufre son oxidados a sus correspondientes sulfonas en la fase no polar (diesel o diesel modelo), llevando a cabo posteriormente un proceso de remoción de los productos oxidados, DBTsO₂, por medio de adsorción, destilación o extracción. Los procesos de extracción-oxidación de ODS, usualmente se llevan a cabo en un solo equipo o en dos equipos, en donde se llevan a cabo simultáneamente los procesos de oxidación y remoción, siendo la extracción el primer paso en ocurrir (**García-Gutiérrez y col., 2012; Ismagilov y col., 2011; Cedeño-Caero y col., 2006, 2008; Alvarez-Amparán y col., 2016**).

2.3.7.1 ODS en procesos homogéneos

Los procesos en fase homogénea de ODS hacen uso de un catalizador que está en la misma fase que el combustible tratado, es decir, el catalizador utilizado está en forma líquida. Los catalizadores en fase líquida (homogéneos) para la ODS comúnmente son el ácido fosfórico (H₃PO₄) y el ácido acético (CH₃COOH), aunque otro tipo de ácidos carboxílicos han sido utilizados como catalizadores (**Qian, 2008; Kwang-Eun y col., 2013**).

Otsuki y col., 2000 reportó un proceso de ODS en fase homogénea utilizando ácido fórmico (CH₂O₂) y H₂O₂ como agente oxidante; las constantes aparentes de velocidad de las moléculas modelo estudiadas disminuyeron en el siguiente orden: sulfuro de metilo fenilo > tiofenol > sulfuro de difenilo > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT (ver **Figura 2.8**). Lo anterior permitió sugerir que la reactividad de los compuestos organoazufrados está relacionada con la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre de las moléculas.

Capítulo 2. Antecedentes

La misma tendencia de reactividad fue encontrada por diversos autores utilizando diversos catalizadores en fase líquida y agentes oxidantes (Te y col., 2001; Collins y col., 1997; Komintarachat y col., 2006); por lo tanto, se estableció que las moléculas organoazufradas con mayor densidad electrónica en el átomo de azufre presentan la mayor reactividad en el proceso en fase homogénea de ODS.

En la **Figura 2.13** se muestra el esquema de reacción catalítico en fase homogénea de ODS utilizando ácido acético, CH_3COOH , como catalizador y H_2O_2 como oxidante. Como se indica en el gráfico, primeramente, el H_2O_2 se disocia e interactúa con el ácido acético. Tal interacción da lugar a formación de un perácido (perácido acético), la cual es una especie altamente oxidante. Posteriormente, la adición electrofílica del azufre al perácido da lugar a la formación del sulfóxido correspondiente; sucesivamente, otra molécula de CH_3COOH forma el perácido al interactuar con el grupo $-\text{OOH}$ (producto de la disociación del H_2O_2) y finalmente la sulfona se genera por medio de la adición electrofílica con el sulfóxido formado (Bonde y col., 2000).

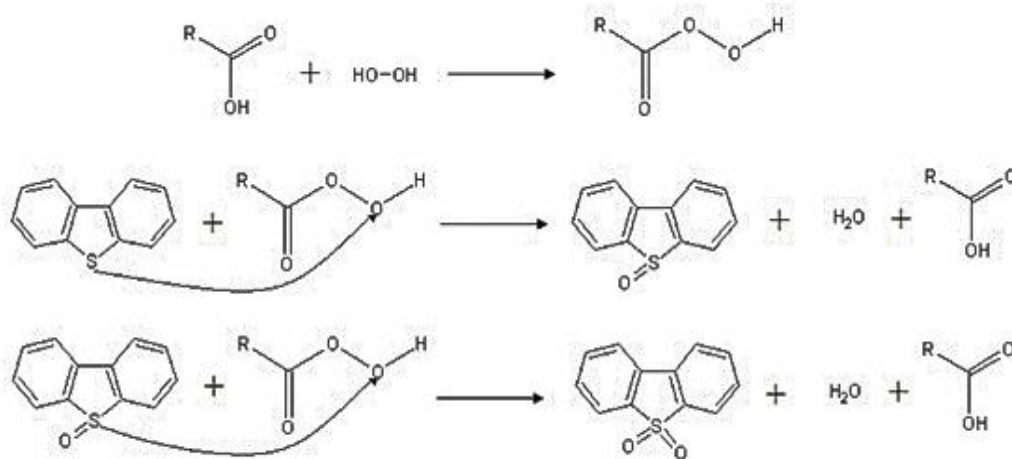


Figura 2.13 Mecanismo de reacción en fase homogénea de ODS del DBT, utilizando CH_3COOH y H_2O_2 , Bonde y col., 2000

Capítulo 2. Antecedentes

Por lo tanto, la rapidez de formación del sulfóxido y de la sulfona es función de la fuerza oxidante del perácido formado y de la densidad electrónica de los compuestos de azufre. Así entonces, la interacción de diferentes tipos de oxidantes y catalizadores en fase líquida, principalmente ácidos carboxílicos, da lugar a la formación de perácidos con distinta fuerza oxidante y distintos grados de polarizabilidad (Zhou y col., 2009).

2.3.7.2 ODS en procesos heterogéneos

El uso de catalizadores sólidos en procesos de oxidación de compuestos de azufre con H_2O_2 o alquilhidroperóxidos como oxidantes ha sido mencionado por varios autores. Se ha reportado principalmente el uso de metales de transición como fase activa, W (VI), Mo (VI) o V (V), utilizando soportes como silicatos, zeolitas, titania, alúmina, etc, (García-Gutiérrez y col., 2012; Feng, 2010; Stanislaus y col., 2010; Ismagilov y col., 2011; Qian, 2008; Kwang-Eun y col., 2013; Anisimov y col., 2009; Jiang y col., 2011; Arellano y col., 2015; Timko y col., 2014, 2016; Cedeño y col., 2011; Jia y col., 2011). Una de las principales ventajas de la reacción catalítica heterogénea de oxidación es la fácil separación del catalizador de la fase donde se lleva a cabo la oxidación, lo cual hace posible su reutilización.

Diversos autores han señalado que el orden de reactividad de los compuestos organoazufrados en la reacción de oxidación heterogénea de ODS, es independiente de la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre, ya que ha sido mostrado que el orden de reactividad de oxidación heterogéneo de las tres moléculas más refractarias disminuye de la siguiente manera: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Lo anterior permitió concluir que el orden de reactividad es función del impedimento estérico en el átomo de azufre (Ismagilov y col., 2011; Qian, 2008, Kwang-Eun y col., 2013; Anisimov y col., 2009).

En la **Figura 2.14** se muestra el mecanismo de oxidación catalítico heterogéneo del DBT utilizando un catalizador de Mo/Al_2O_3 y H_2O_2 como oxidante (García-Gutiérrez y col., 2008). El ciclo catalítico inicia con la descomposición del H_2O_2 , posteriormente el grupo *peróxido* reacciona con el metal de transición liberando una molécula de H_2O , dando lugar a

la formación del *peroxocomplejo* o *peroxometal*. Por medio de un ataque nucleofílico del azufre (adsorbido en la superficie) al peroxocomplejo (también en la superficie), se da la formación del sulfóxido. El ciclo catalítico se repite y da lugar a la formación de la sulfona correspondiente.

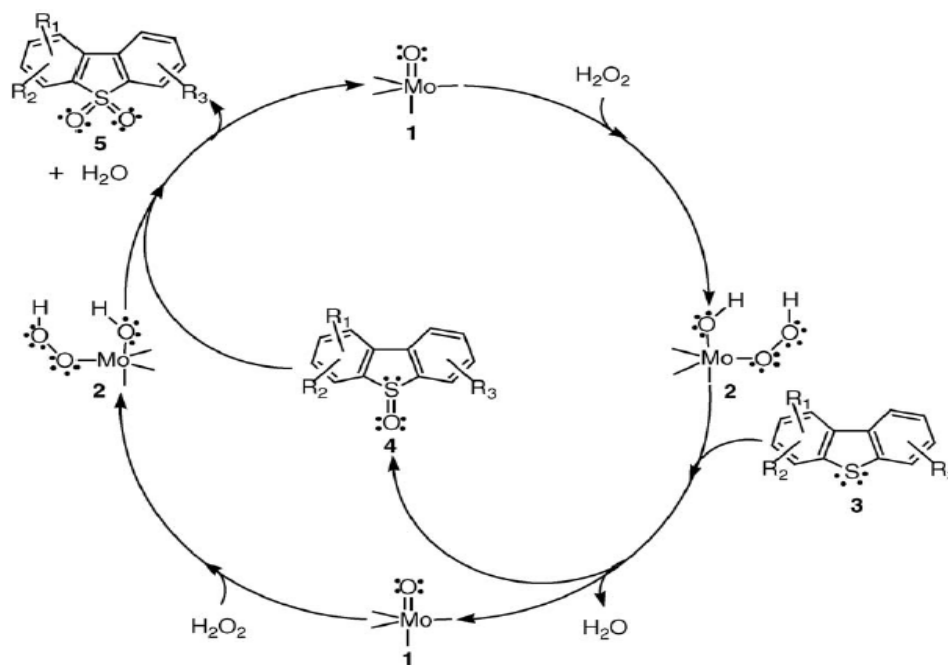


Figura 2.14 Ciclo catalítico heterogéneo de oxidación del DBT con Mo/Al₂O₃ y H₂O₂,
García-Gutiérrez y col., 2008

Se ha reportado la realización del proceso de desulfuración oxidativa con otras configuraciones de proceso distintas a las comentadas anteriormente. Por ejemplo, **Wang y col., 2007** han reportado la desulfuración de un combustible diesel por medio de oxidación catalítica electroquímica, seguido de un proceso de extracción para la remoción de las sulfonas generadas. Diversos autores han realizado la desulfuración oxidativa de combustibles utilizando energía ultrasónica, H₂O₂ y sales cuaternarias de amonio como agente de transferencia de masa (**Jiang y col., 2011**). También, ha sido reportado el uso de sistemas en emulsión para la ODS (**Li y col., 2004; Lü y col., 2006**), en los cuales se hace uso de sales cuaternarias de amonio, surfactantes y catalizadores anfífilicos, como se muestra en la **Figura 2.15**.

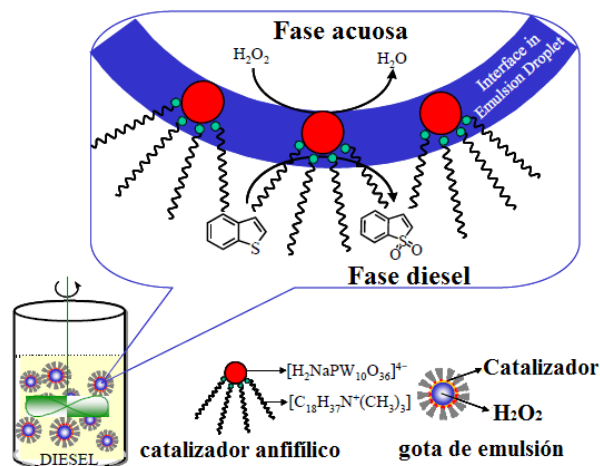


Figura 2.15 Desulfuración oxidativa de BT en un sistema de emulsión, **Jiang y col., 2011**

2.3.7.3 Procesos comerciales de ODS

Se han reportado cinco procesos que comercializan la tecnología de la ODS para la remoción de azufre de combustibles fósiles: 1) Sulpho process, 2) Lyondell chemicals process, 3) Enichem-UOP process, 4) Unipure process y 5) Petrostar process. A continuación, se describe brevemente cada uno de ellos.

2.3.7.3.1 Sulpho process

Este proceso utiliza una tecnología de rompimiento sonoro, sonocracking (**Cullen y col., 2001**). La energía de ultrasonido es aplicada para incrementar la rapidez de desulfuración de los compuestos de azufre presentes en el diesel. Una corriente agua/combustible con aditivos es mezclada y enviada a la cámara de reacción (**Figura 2.16, A**). Posteriormente, el ultrasonido promueve la cavitación de la corriente de agua/combustible, creando una mayor área interfacial en las burbujas formadas. Al expandirse las burbujas, se causa inestabilidad y un colapso, generando un exceso de calor y presión, dentro y alrededor de las burbujas de tamaño nanométrico. La adición de H_2O_2 y un catalizador ácido de tungsteno en la mezcla agua/combustible permite que la reacción de oxidación ocurra en milisegundos a altas

temperaturas y altas presiones locales generadas, siendo menos de 1 min el tiempo de residencia en el reactor (**Figura 2.16, B**). Al ser más polares las sulfonas generadas respecto a los compuestos iniciales de azufre, éstas pueden ser extraídas fácilmente en el H₂O de la mezcla alimentada (**Figura 2.16, C**).

La primera unidad de ultrasonido para la desulfuración oxidativa del proceso Sulpho fue instalada en IPLOM petroleum refinery en Italia. Tuvo una capacidad de desulfuración de diesel de 350 barriles por día. Para diesel ligero, la tecnología ultrasónica logró un contenido final de azufre de 10 ppm.

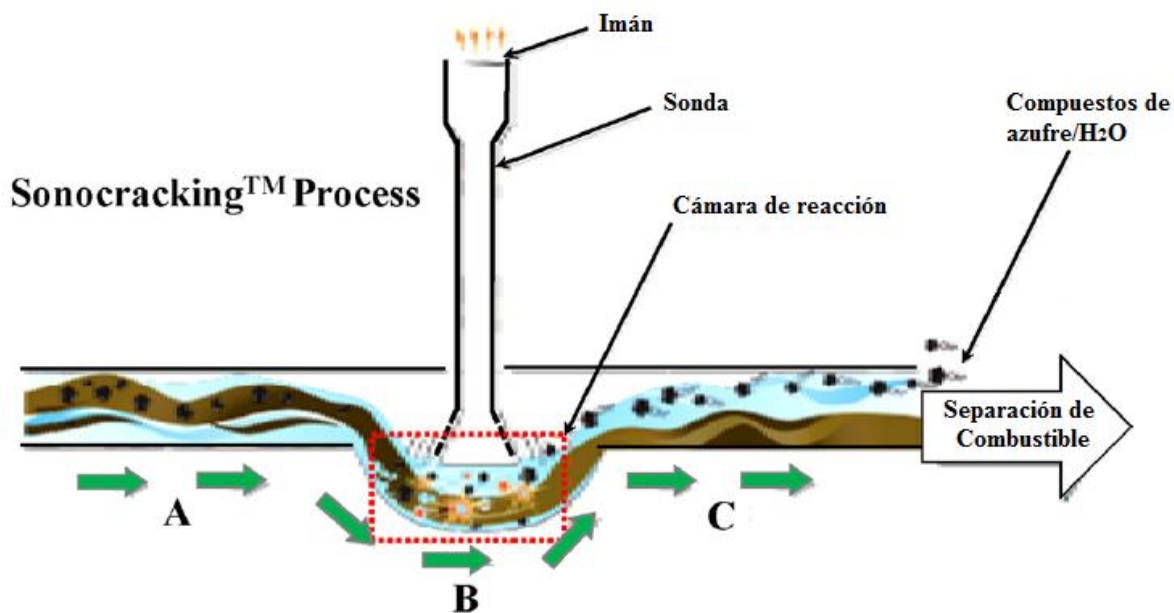


Figura 2.16 Esquema proceso de Sulpho process, Stanislaus y col., 2010

2.3.7.3.2 Lyondell Chemicals process

En este proceso, el TBHP y el combustible se mezclan y alimentan en un reactor de cama fija a una temperatura menor de 90 °C y presiones menores de 0.7 Mpa (Liotta y col., 2003). La reacción de oxidación se realiza en menos de 10 min, obteniendo alta conversión a sulfonas. La remoción de sulfonas se realiza con un disolvente de extracción, el disolvente

Capítulo 2. Antecedentes

de extracción se recupera por destilación y se recircula al proceso. El terbutil alcohol, producto de la descomposición del oxidante, fácilmente se remueve del proceso en etapas posteriores. El terbutil alcohol puede ser convertido en MTBE (aditivo para gasolinas). Al desulfurar una corriente de combustible con un contenido de S de 350 - 500 ppm, se pueden procesar aproximadamente 30000 BPD, lo cual generaría 50 - 100 BPD de sulfonas. La corriente de sulfonas se puede enviar a un proceso de coquización o a un bioproceso. Esta tecnología es adecuada para la desulfuración de corrientes previamente hidrotratadas con contenidos de S de 500 ppm o menos, con la cual, pueden ser producidos combustibles con un contenido de S menor a 10 ppm. El proceso no está disponible todavía para licenciarse.

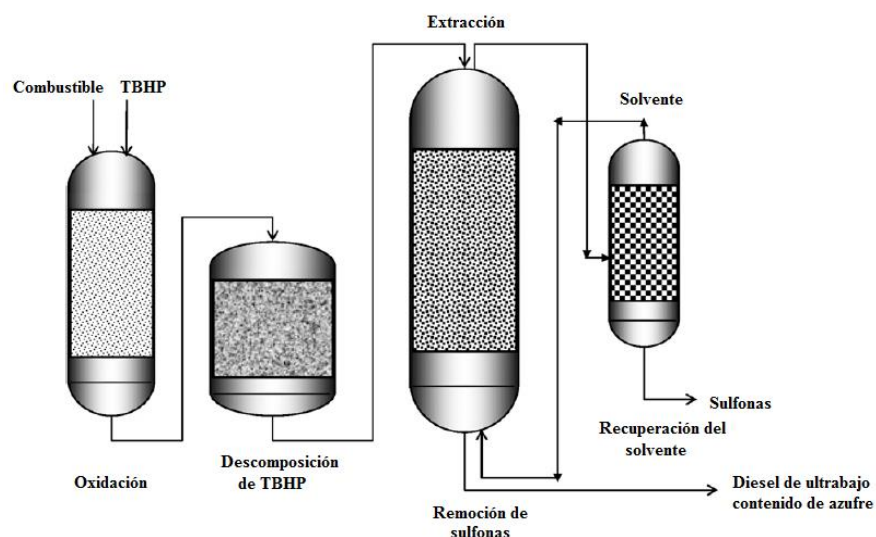


Figura 2.17 Esquema de Lyondell process, Stanislaus y col., 2010

2.3.7.3.3 ENI-UOP process

El proceso ENI-UOP consta de tres etapas principales: sección de alimentación de oxidante, sección de la reacción de oxidación de los compuestos de azufre y sección de separación de las sulfonas. La tecnología ENI-UOP (Gosling y col., 2004) utiliza peróxidos orgánicos como oxidantes, como TBHP, o en la sección de alimentación de oxidante se pueden generar peróxidos por oxidación directa de hidrocarburos con aire (ver Figura 2.18).

Capítulo 2. Antecedentes

En el proceso, el primer paso es un ciclo de reacción, en el cual el gasóleo se mezcla con aire para producir una corriente que contenga hidroperóxido. Esto se logra con un iniciador orgánico a 130 °C y 7 Mpa. La corriente contiene aproximadamente 2000 ppm de O, como peróxido, y una parte de S de la corriente de combustible se puede oxidar a la correspondiente sulfona. La corriente de combustible mezclada con el oxidante se alimenta a la sección de oxidación, la reacción de oxidación de azufre opera a baja temperatura y presión, menos de 100 °C y 0.7 Mpa.

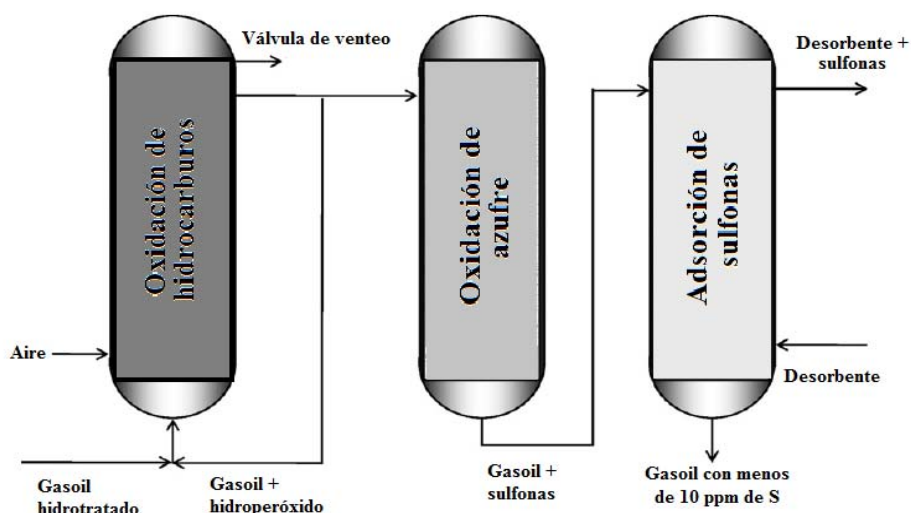


Figura 2.18 Diagrama de proceso de ENI-UOP process, Stanislaus y col., 2010

La reacción de oxidación ocurre en presencia de un catalizador heterogéneo (propiedad de UOP) en un reactor de cama fija, obteniéndose hasta el 98 % de conversión. En la sección de separación, las sulfonas se remueven de la corriente diesel por procesos de extracción o adsorción, siendo el proceso de adsorción el más conveniente debido a la remoción de otros productos de oxidación. Las sulfonas removidas pueden ser procesadas por coquización retardada o se pueden mezclar en el pool de combustibles pesados. El aspecto innovador de este proceso es que se puede producir in situ el alquil hidroperóxido, reduciendo costos de almacenaje, manejo y uso del oxidante.

2.3.7.3.4 Unipure ASR-2 process

Este proceso fue desarrollado por Unipure y Texaco A (Levy y col., 2001). En este proceso las especies de azufre en la corriente de combustible se oxidan utilizando H_2O_2 -ácido fórmico como agente oxidante-catalizador. La corriente diesel con organoazufrados oxidados se envía a un separador de fases, después se lava y seca. Posteriormente, las sulfonas son separadas por adsorción en una cama de alúmina. La alúmina es regenerada por lavado con metanol.

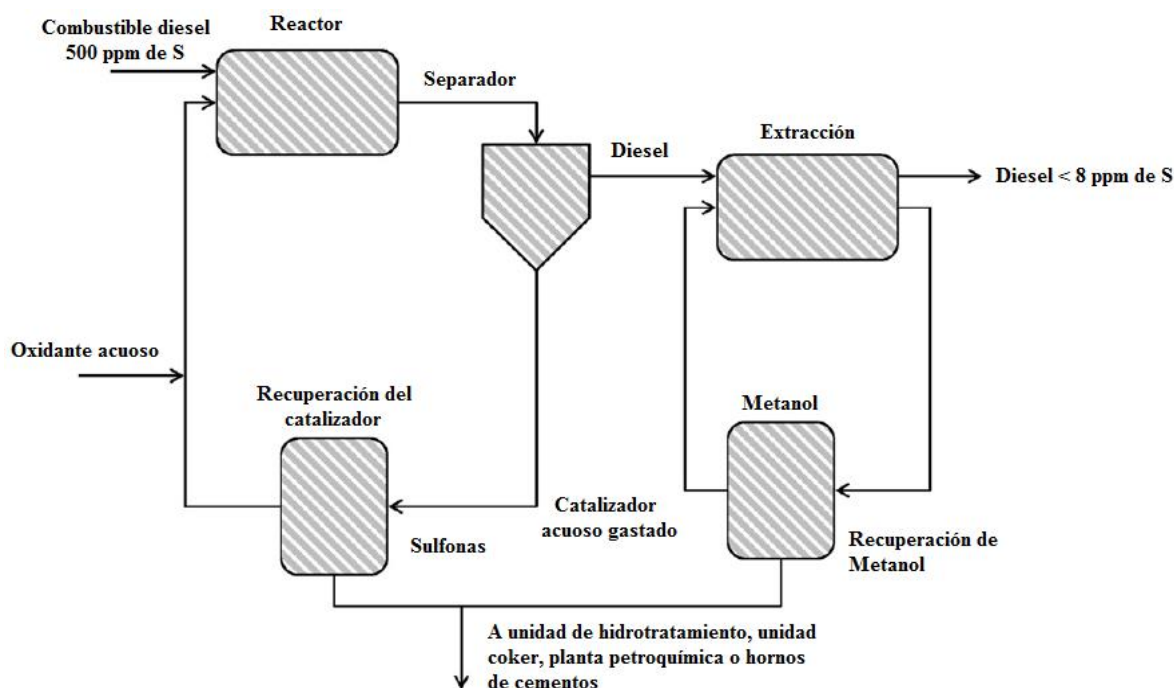


Figura 2.19 Esquema de proceso de UNIPRE ASR, Stanislaus y col., 2010

La reacción de oxidación ocurre a bajas temperaturas ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$) y presión atmosférica. Sugieren que las sulfonas removidas sean enviadas al proceso coquización. La mayor ventaja de esta tecnología es su bajo costo, baja temperatura y presión de operación, corto tiempo de residencia, no requiere hidrógeno y cero emisiones contaminantes. Una planta piloto con la tecnología Unipure's ASR-2 process en Valero Energy Corp's Krotz Spring, LA, refinery,

Capítulo 2. Antecedentes

puede tratar corrientes diesel con un contenido inicial de 500 ppm de S y producir diesel con menos de 8 ppm de S.

2.3.7.3.5 Petro Star's Conversion/Extraction Desulfurization (CED) process

Esta tecnología utiliza un peroxiácido (peroxiácido acético) para la oxidación de los compuestos de azufre y posteriormente las sulfonas son extraídas. La oxidación se realiza a temperaturas menores de 100 °C y 0.1 Mpa. Se reportó la desulfuración de una corriente de combustible con un contenido inicial de 3500 ppm de S, logrando producir un combustible con menos de 20 ppm de S. En esta tecnología se puede mejorar el número de cetano y la densidad API. El proceso CED de Petro Star's fue desarrollado conjuntamente por US Department of Energy y Degussa. El proceso necesita una mejora posterior antes de ser comercializado (Bonde y Col., 2000).

2.3.7.4 Generalidades del proceso de ODS heterogéneo

Como se ha mencionado en la sección anterior, 2.3.7.2, los catalizadores a base de metales de transición han mostrado actividad catalítica en el proceso de ODS utilizando diferentes agentes oxidantes. Se ha discutido, que la interacción del metal de transición con el grupo *peróxido* (proveniente del agente oxidante utilizado) da lugar a la formación del peroxometal o peroxocomplejo, el cual por medio de un ataque nucleofílico oxida a los compuestos de azufre a su sulfóxido y sulfona correspondiente. La fuerza oxidante del peroxometal es función de la polarizabilidad del mismo (Ismagilov y col., 2011; Qian, 2008; Galano y col., 2008; Rodriguez-Gattorno y col., 2009); por lo tanto, la interacción de diferentes tipos de agentes oxidantes y metales de transición soportados, dará lugar a peroxometales con diferentes tipos de fuerza oxidante.

Para llevar a cabo la reacción de oxidación de ODS son necesarios 2 moles de oxígeno por 1 mol del compuesto de azufre ($O / S = 2$). Sin embargo, es necesario agregar oxígeno en una cantidad mayor a la estequiométrica, debido a la descomposición del agente oxidante a la

Capítulo 2. Antecedentes

temperatura de operación del proceso ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, la descomposición del agente oxidante no siempre es hacia oxígeno reactivo, es decir, algunas moléculas de oxígeno, resultado de la descomposición del oxidante, no interaccionan con el metal de transición (Ismagilov y col., 2011).

Cedeño y col., 2005a realizaron pruebas de actividad de ODS utilizando H_2O_2 como oxidante, reportaron que el H_2O generada por la descomposición térmica del oxidante y producto de la reacción de ODS, inhibe los sitios activos del catalizador. Por lo tanto, sugieren que la adición del oxidante sea de manera paulatina durante el proceso de ODS. Además, sugieren que otra ventaja de trabajar con catalizadores a base de metales de transición es la naturaleza hidrofóbica de estas especies, lo cual ayuda a evitar la concentración de agua en el sistema catalítico.

Becerra-Hernández y col., 2006 y Navarro y col., 2006 han reportado resultados de actividad de ODS en un sistema de tres fases, dos fases líquidas (fase combustible y fase disolvente de extracción) y el catalizador sólido. Se determinó que los compuestos organoazufrados de la fase diesel son rápidamente extraídos a la fase del disolvente de extracción y son oxidados en esta fase. Por lo tanto, las sulfonas se encontraron predominantemente en la fase polar (extracción), mientras que los compuestos organoazufrados en ambas fases (diesel y disolvente). En la fase diesel están presentes compuestos organoazufrados que no fueron extraídos y en la fase disolvente los organoazufrados que no reaccionaron.

Gómez-Bernal y col., 2006 reportaron las etapas del proceso de oxidación de los compuestos organoazufrados, en un sistema de ODS a tres fases, en función de la temperatura de operación. A bajas temperaturas ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) la reacción de oxidación es lenta, debido a esto, la oxidación de los DBT's se lleva a cabo en ambas fases (fase diesel y fase disolvente de extracción), estando las sulfonas preferentemente en la fase del disolvente de extracción, ya que esta fase es la más polar. Teniendo así entonces, un esquema serie-paralelo (Figura 2.20):

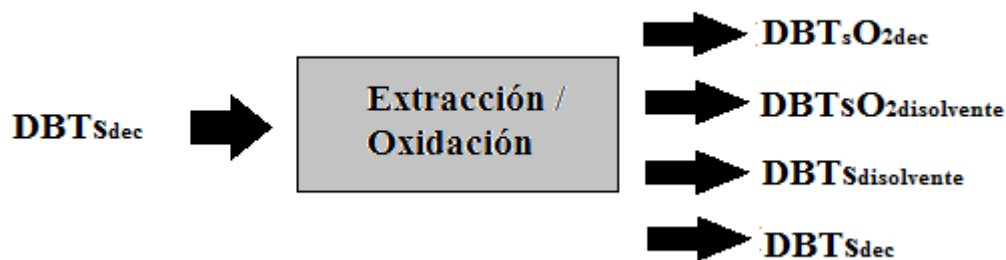


Figura 2.20 Esquema de reacción de ODS a bajas temperaturas

A altas temperaturas (40 °C a 80 °C) se tiene un esquema en serie o consecutivo, debido a que la velocidad de la reacción de oxidación de los DBTs en la fase del disolvente de extracción es alta. La diferencia de concentración de DBTs entre la fase del disolvente de extracción y la fase diesel genera un gradiente, así entonces se inhibe la reacción de oxidación de los DBTs en la fase diesel (**Figura 2.21**).

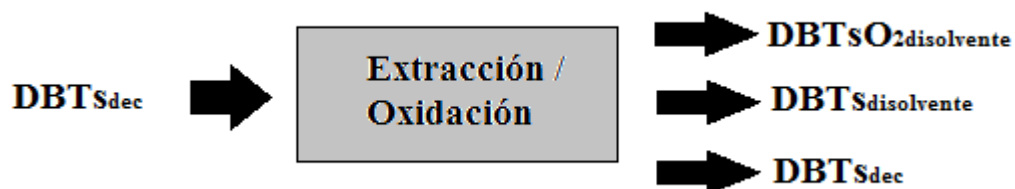


Figura 2.21 Esquema de reacción de ODS a altas temperaturas

Se han realizado trabajos para determinar la influencia del disolvente de extracción en el esquema de proceso de ODS, mostrando que la eficiencia del proceso de ODS depende de la capacidad de extracción del disolvente empleado y de la facilidad que tenga éste como medio de reacción para facilitar la reacción de oxidación de los organoazufrados. Características como el momento dipolar, la naturaleza prótica o aprótica, constante dieléctrica, son algunos de los parámetros a tomar en cuenta al momento de elegir un disolvente de extracción.

Capítulo 2. Antecedentes

Gómez-Bernal y col., 2005 determinaron que acetonitrilo, MeCN, es el disolvente de extracción que promovió la eficiencia del proceso de ODS, respecto a otros disolventes como EEOH, DMF y BuL, utilizando catalizadores de V/Al₂O₃ y H₂O₂ como oxidante; ellos atribuyeron este comportamiento a la poca solvatación de las moléculas del MeCN hacia los organoazufrados, permitiendo así la interacción de los compuestos de azufre y del oxidante con el catalizador. **Ramírez-Verduzco y col., 2008**, en un estudio similar, determinaron que BuL promovió la eficiencia del proceso de ODS utilizando un catalizador de W/Al₂O₃ y H₂O₂ como oxidante.

La selección del agente oxidante es otro aspecto importante para la eficiencia del proceso de ODS. Se han realizado estudios utilizando H₂O₂, TBHP, HPC, hidroperóxido de ciclohexanona, etc, como agentes oxidantes (**Ismagilov y col., 2011; Qian, 2008; Kwang-Eun y col., 2013**). En general los oxidantes utilizados son peróxidos o peróxidos orgánicos. El uso de algún tipo de oxidante puede ser ventajoso para ciertas configuraciones de proceso. Por ejemplo, los peróxidos inorgánicos son altamente solubles en disolventes polares y un proceso de ODS en tres fases (fase diesel, fase del disolvente de extracción y catalizador) puede ser adecuado con este tipo de oxidantes debido a que la reacción de oxidación se lleva a cabo preferencialmente en el disolvente de extracción. Oxidantes de tipo orgánico son altamente solubles en la fase no polar o diesel, lo cual haría adecuado el uso de este tipo de oxidantes en un proceso de ODS en el que se realice primero la oxidación de los organoazufrados en la fase diesel y la posterior extracción de los productos de oxidación.

Tomando en cuenta que la investigación básica de procesos de ODS se realiza principalmente utilizando sistemas modelo en lugar de fracciones diesel reales, con la finalidad de simplificar el sistema de estudio; además, que la extracción de los DBTs ocurre rápidamente (5 - 10 min) y que la reacción de oxidación de los compuestos de azufre se lleva a cabo principalmente en la fase del disolvente de extracción (**Gómez-Bernal y col., 2005**), **Cedeño y col., 2011** y **Gómez-Bernal y col., 2009** han propuesto trabajar con una configuración del proceso de ODS que consiste en un sistema de dos fases (fase disolvente de extracción y el catalizador sólido). Es decir, utilizar el disolvente de extracción, con los compuestos organoazufrados disueltos, y agregar en este disolvente el catalizador y el agente oxidante para llevar a cabo la

Capítulo 2. Antecedentes

reacción de oxidación de ODS.; lo cual permite, además, evaluar la actividad intrínseca del catalizador.

Diversos trabajos se han realizado y dirigido hacia el estudio de diferentes tipos de fases activas, soportes catalíticos, oxidantes, disolventes de extracción o configuraciones del sistema de reacción, con la finalidad de mejorar la eficiencia del proceso de ODS. Los sistemas catalíticos a base de Mo y V han mostrado alta actividad catalítica en el proceso de ODS. Es por esta razón, que a continuación se comentará acerca de los catalizadores soportados a base de Mo y V utilizados en el proceso de ODS.

2.3.7.5 Catalizadores soportados a base de Mo y V

Ha sido reportado por diversos autores que los catalizadores soportados de Mo son muy eficientes para la ODS de combustibles diesel. [Ishihara y col., 2005](#) reportaron la conversión del 86 % del DBT en un proceso continuo de ODS para *gasóleo ligero primario*, con un catalizador de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 16 % (m/m) de Mo, utilizando TBHP como agente oxidante. Los autores proponen el esquema de reacción mostrado en la **Figura 2.22**, donde sugieren que la oxidación del DBT se lleva a cabo por medio de la ruptura del grupo peróxido (-O-O-) del peroxometal.

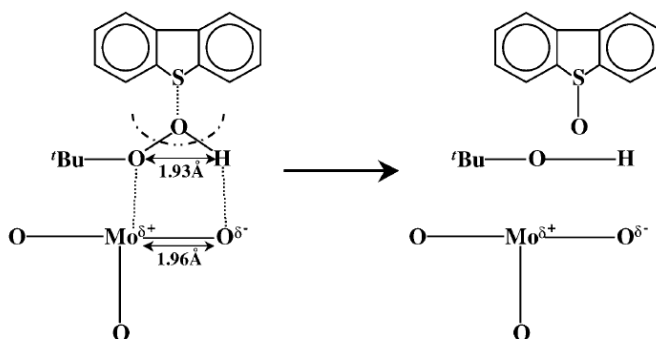


Figura 2.22 Mecanismo de reacción de MoO_3 con TBHP, [Ishihara y col., 2005](#)

Capítulo 2. Antecedentes

García-Gutiérrez y col., 2008 reportaron el 90 % de remoción de los compuestos de azufre en un proceso por lotes de ODS de un combustible diesel, utilizando catalizadores no calcinados de Mo/Al₂O₃ con un contenido del 14 % (m/m) de Mo y H₂O₂ como oxidante. Los autores sugirieron que las especies hepta y hexamolibdatos en la superficie catalítica son las responsables de la actividad catalítica. El mecanismo de reacción propuesto se muestra en la **Figura 2.23**, donde sugieren la formación de hidroperoxomolibdatos en la superficie del catalizador, ocurriendo después, la oxidación de los compuestos de azufre debido al ataque nucleofílico del átomo de azufre al grupo peróxido de las especies mono o diperoxomolibdatos. Además, sugieren que la elección del precursor de Mo fue fundamental para promover la formación de especies electrofílicas que promuevan la actividad de ODS.

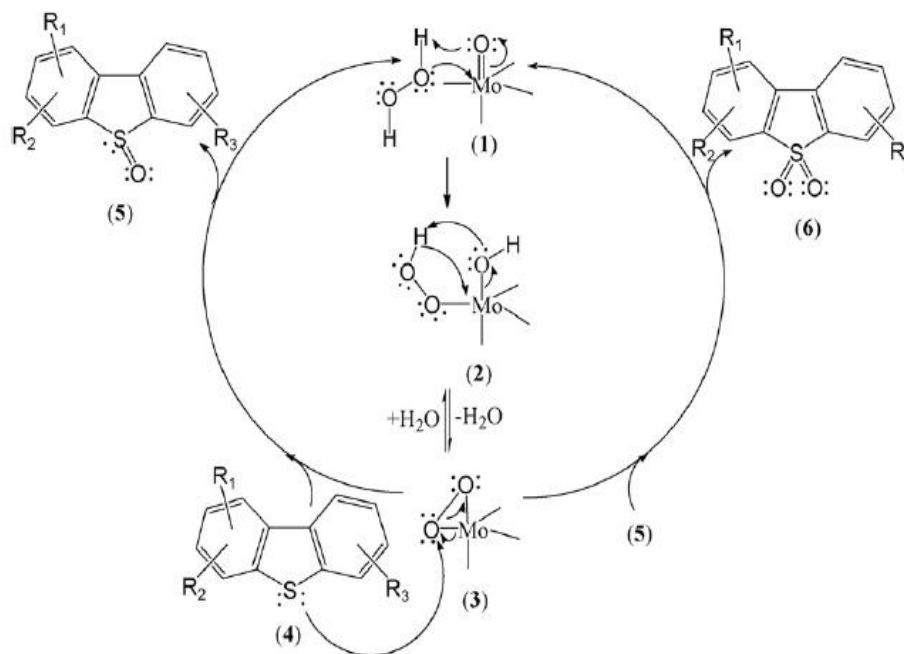


Figura 2.23 Mecanismo de reacción de MoO₃ con H₂O₂, **García-Gutiérrez y col., 2008**

Xinrui Z. y col., 2007 reportaron el 99 % de conversión del DBT en un proceso de ODS por lotes de un diesel modelo con un catalizador de MoO₃/ D113 al 10 % (m/m) de Mo y utilizando peróxido de ciclohexanona como agente oxidante. Sin embargo, los resultados indicaron existió una alta contribución de la catálisis en fase homogénea. **Chang y col., 2010**

Capítulo 2. Antecedentes

estudiaron el sistema Mo-Ca/SiO₂ (15 % Mo (m/m)) utilizando HPC como oxidante en un proceso continuo de ODS de un diesel modelo, y reportaron el 95 % de conversión del 4,6-DMDBT, atribuyeron la alta actividad catalítica debido a la adición del Ca como promotor, debido a la mejor dispersión sobre el soporte de sílice. [Wang y col., 2003](#) utilizaron un catalizador de Mo/Al₂O₃ con un contenido del 16 % de Mo (m/m) en procesos por lotes y continuos de ODS de keroseno y con mezclas modelo diesel, reportaron el 86 % de conversión para el DBT con TBHP como oxidante. [Prasad y col., 2008](#) reportaron el 90 % de conversión para el 4,6-DMDBT en un proceso por lotes de ODS de un diesel modelo, utilizando un catalizador de Bi-Mo/Al₂O₃-SiO₂ con un contenido de Mo del 16 % (m/m) utilizando TBHP como oxidante. [Jia y col., 2011](#) reportaron el 100 % de conversión para el DBT en un proceso por lotes de ODS, utilizando un catalizador de Mo/Al₂O₃ al 14 % de Mo (m/m) utilizando H₂O₂ como oxidante. Algunos otros estudios con catalizadores soportados de Mo han mostrado buenos resultados para la ODS en presencia de diferentes oxidantes ([Alvarez-Amparán y col., 2014](#); [Chica y col., 2006](#); [Chang y col., 2010](#); [Chica y col., 2006a, 2006b](#); [Wang y col., 2010](#); [García-Gutiérrez y col., 2006](#)).

Los catalizadores soportados de V han mostrado ser una buena alternativa en el proceso de ODS, ya que han mostrado alta actividad catalítica. [Becerra-Hernández y col., 2006](#) y [Gómez-Bernal y col., 2005, 2006](#) evaluaron la actividad catalítica de catalizadores de V₂O₅/Al₂O₃ con un contenido del 17 % (m/m) de V en un proceso por lotes de ODS utilizando una mezcla modelo diesel, reportaron el 90 % de producción a sulfona del DBT. [Navarro-Amador y col., 2006](#) reportaron la actividad catalítica del catalizador de V₂O₅/Al₂O₃ al 12 % (m/m) de V utilizando mezclas modelo de turbosina y diesel, reportaron el 80 % de producción a sulfona de DBT. [Ramos-Luna y col., 2011](#) reportaron la actividad catalítica de catalizadores de V₂O₅/TiO₂ al 17 % (m/m) de V utilizando una mezcla diesel modelo y reportaron el 60 % de producción a sulfona del DBT. [Fabián-Mijangos y col., 2011](#) reportaron la actividad catalítica del catalizador de V₂O₅/ZrO₂ al 9 % (m/m) de V utilizando una mezcla diesel modelo, obteniendo el 82 % de producción a sulfona del DBT. [Alvarez-Amparán y col., 2012](#) reportaron el 95 % de producción a sulfona del DBT utilizando un

Capítulo 2. Antecedentes

catalizador de $V_2O_5/Al_2O_3-ZrO_2$ parcialmente reducido con contenido del 15 % (m/m) de V, utilizando TBHP como oxidante.

Es claro entonces, que el desempeño catalítico de catalizadores a base de óxidos de Mo y V es función del tipo de soporte catalítico, oxidante y configuración del sistema de ODS utilizado. Es importante mencionar que la actividad catalítica es también función del método de preparación de los catalizadores, ya que la dispersión de la fase activa o el tipo de especies superficiales puede cambiar con diferentes preparaciones ([Ismagilov y col., 2011](#); [Qian, 2008](#)).

Como se ha comentado anteriormente, los catalizadores a base de Mo han mostrado ser activos en el proceso de ODS en sistemas de oxidación-extracción u oxidación-absorción utilizando mezclas modelo diesel (principalmente) o diesel comercial. Sin embargo, no ha sido establecido con claridad la contribución de las diferentes especies de Mo a la actividad catalítica total. Por lo tanto, sería conveniente determinar la contribución de las diferentes especies de Mo, especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}) y especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}), en catalizadores soportados de MoO_x utilizados en el proceso de ODS. En este trabajo se determinará la contribución de las especies tetraédricas (Mo_{th}) y octaédricas (Mo_{oct}) de Mo de los catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 utilizados en el proceso de ODS. Al conocer la contribución de las diferentes especies de Mo en los catalizadores de MoO_x/Al_2O_3 , será posible determinar de manera más precisa el método de preparación de catalizadores bimetalicos a base de MoO_x y VO_x haciendo uso del conocimiento previo acerca de los catalizadores de VO_x/Al_2O_3 .

Pocos trabajos han reportado el uso de catalizadores bimetalicos a base de MoO_x y VO_x en el proceso de ODS ([González-García y col., 2009, 2010](#); [Bakar y col., 2012](#)); no obstante, no ha sido explicado de manera precisa la actividad catalítica de ODS de este sistema bimetalico o la interacción existente entre ambas fases activas en términos de algún efecto de promoción o sinergia. Es conocido que la incorporación de óxidos de metales de transición a catalizadores de VO_x/Al_2O_3 puede mejorar la acidez de Lewis y la capacidad de reducción

Capítulo 2. Antecedentes

de los catalizadores a base de VO_x , debido a un enriquecimiento de la densidad electrónica en la banda de valencia del V (Babu y col., 2015; Mitra y col., 2006).

En esta investigación, se establecerá si la incorporación de MoO_3 a catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ promueve la actividad catalítica de ODS. El desempeño catalítico de ODS del sistema $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ será evaluado empleando los compuestos organoazufrados más refractarios en el combustible diesel (DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT), utilizando H_2O_2 y THBP como agentes oxidantes. La interacción de MoO_x y VO_x será discutida en términos de las especies superficiales de Mo y V.

2.3.7.6 *Objetivos, hipótesis y alcance del estudio*

Los objetivos generales de este trabajo de investigación son:

- Determinar la contribución de las diferentes especies de Mo en la actividad catalítica de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de desulfuración oxidativa.
- Establecer la relación existente entre MoO_x y VO_x en los catalizadores bimetalicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y su influencia en la actividad catalítica de ODS.

Los objetivos particulares del proyecto son:

- Determinar la contribución de las especies tetraédricas (Mo_{th}) y octaédricas (Mo_{oct}) de Mo en el proceso de ODS utilizando catalizadores de MoO_x soportados en Al_2O_3 .
- Determinar el método de preparación que promueva una mayor actividad catalítica de ODS, utilizando catalizadores soportados de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Determinar la interacción existente entre las fases de MoO_x y VO_x en catalizadores bimetalicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ evaluados en el proceso de ODS, así como también,

Capítulo 2. Antecedentes

determinar la relación entre la actividad catalítica de ODS y los estados de oxidación de las especies soportadas de V y Mo.

Hipótesis:

Se considera que las especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}) contribuirán en mayor proporción a la actividad catalítica de ODS de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la mayor interacción con el soporte catalítico. Se espera que la actividad catalítica de ODS sea función de la relación de las especies superficiales de Mo ($\text{Mo}_{\text{th}} / \text{Mo}_{\text{oct}}$) debido a la presencia de especies de Mo con diferente interacción con el soporte.

Además, se presume que la interacción de MoO_x y VO_x en los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ genere un efecto de promoción o sinergia, el cual promoverá la actividad catalítica de ODS.

Capítulo 3

Procedimientos experimentales

Capítulo 3

Procedimientos experimentales

En este capítulo se presentará la metodología experimental de esta investigación. Se describirá la preparación de los catalizadores utilizados, las técnicas de caracterización físico-química utilizadas para la descripción de los materiales y finalmente la configuración de las pruebas de evaluación catalítica.

3.1 Preparación de catalizadores

3.1.1 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Se evaluará la actividad catalítica de las diferentes especies de Mo en el proceso de ODS, por lo tanto, se preparó una serie de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenidos metálicos de 6, 11, 14 y 20 % (m/m) de Mo y los cuales corresponden a densidades superficiales de 1.6, 3, 4 y 6.4 at Mo/nm², respectivamente. Los contenidos de Mo fueron seleccionados con la finalidad de tener valores de densidades superficiales de Mo menores, cercanos y mayores a la monocapa teórica de Mo (monocapa teórica de Mo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.8$ at Mo/nm², (Mestl y col., 1998; Leyrer y col., 1986). Ha sido reportado que la presencia de especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}) es predominante a bajos contenidos de Mo y que a altos contenidos de Mo las especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}) son mayoritarias (Alvarez-Amparán y col., 2014; López-Cordero y col., 1991, 2000; Arnoldy y col., 1985a, 1985b).

Los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ se prepararon disolviendo la cantidad adecuada de heptamolibdato de amonio, HMA (como precursor de Mo), en agua destilada, a continuación, polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron por el método de mojado incipiente. Los sólidos resultantes se dejaron madurar a temperatura ambiente por 12 h, posteriormente se secaron a

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

120 °C en atmósfera estática de aire por 24 horas para remover el exceso de disolvente y finalmente se calcinaron a 600 °C por 6 h en atmósfera estática de aire. Los catalizadores fueron etiquetados indicando su contenido metálico, Mo5, Mo11, Mo14 y Mo20.

Con la finalidad de determinar la actividad catalítica de las especies reducidas de Mo, una parte del lote de catalizadores preparados anteriormente se sometió a un proceso de reducción en un equipo convencional de TPR, donde se hizo pasar una mezcla de H₂/Ar (70 % H₂, 28 mL/min) desde la temperatura ambiente hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C / min. Los catalizadores fueron etiquetados por su contenido metálico y con la letra r, indicando el proceso de reducción al que se sometieron, Mo6r, Mo11r, Mo14r y Mo20r.

3.1.2 Remoción de especies Mo_{oct} de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃

El catalizador con el mayor contenido metálico de la sección 3.1.1, Mo20, se sometió a procesos de lavado para remover las especies Mo_{oct} y corroborar la susceptibilidad a la lixiviación de las especies Mo_{oct}.

El catalizador Mo20 se lavó con soluciones amoniacales de diferentes concentraciones, 1, 3 y 6 % de NH₃ (v/v). Las distintas soluciones amoniacales se pusieron en contacto con el catalizador Mo20 durante 12, 24 y 48 h. Los catalizadores se caracterizaron mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) antes y después de realizar los procesos de lavado.

3.1.3 Modificación del método de preparación de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃

3.1.3.1 Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ preparados a diferente pH: 2 y 7

Con el propósito de comparar el efecto del pH de la solución de impregnación en la actividad de ODS de los catalizadores de MoO_x, se prepararon soluciones impregnantes de Mo con distintos valores de pH (2 y 7) y se impregnaron en polvos de γ -Al₂O₃.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Se prepararon dos catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ a distintos valores de pH, 7 y 2. Ambos catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ tuvieron un contenido del 5 % (m/m) de Mo. El catalizador preparado con la solución impregnante de $\text{pH} = 7$, se preparó en las mismas condiciones de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ descritos en la sección 3.1.1, sin embargo, la cantidad de HMA disuelto en agua destilada fue la correspondiente para tener un contenido final del 5 % de Mo (m/m) en el soporte catalítico. El catalizador preparado en un medio ácido ($\text{pH} = 2$) se sintetizó disolviendo una cantidad adecuada de HMA en una solución acuosa de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 99 %, a continuación, polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron por mojado incipiente, el sólido resultante fue sometido a las mismas condiciones de tratamiento de los catalizadores descritos anteriormente.

3.1.3.2 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al-O(OH) como precursor de Al_2O_3

Con la finalidad de determinar la relación existente entre la actividad catalítica de ODS y la interacción de las diferentes especies de Mo con el soporte, se prepararon dos catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Al-O(OH) (como precursor de Al_2O_3) como soportes catalíticos. Ambos catalizadores se prepararon con un contenido del 5 % (m/m) de Mo. El catalizador de Mo soportado en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue preparado disolviendo la cantidad necesaria de HMA en una solución acuosa de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ($\text{pH} = 2$), posteriormente el soporte catalítico (polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se impregnó por mojado incipiente, el sólido resultante fue sometido a los mismos tratamientos de los catalizadores anteriormente descritos (sección 3.1.1). El catalizador de Mo soportado en Al-O(OH) se preparó disolviendo la cantidad necesaria de HMA en agua destilada ($\text{pH} = 7$), posteriormente polvos de Al-O(OH) se impregnaron por mojado incipiente, el sólido resultante se sometido a los mismos tratamientos de los catalizadores descritos anteriormente.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

3.1.4 Determinación de especies de Mo en solución

Con el propósito de determinar la contribución de las especies de Mo en solución, debido a la lixiviación de las especies Mo_{oct} , se desarrollaron las siguientes actividades experimentales:

1) Se prepararon catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando HMA como sal precursora de Mo, agua destilada como disolvente de la solución impregnante ($\text{pH} = 7$) y polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte catalítico. Los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados en dos grupos, el primer grupo corresponde a aquellos que tuvieron un contenido nominal del 5 % (m/m) de Mo y el segundo grupo corresponde a aquellos que tuvieron un contenido nominal del 12 % (m/m) de Mo. Ambos grupos de catalizadores fueron divididos en dos series de catalizadores: la primera serie de catalizadores consistió en catalizadores que fueron calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera estática de aire, después de los procesos de maduración (12 h a temperatura ambiente) y secado ($120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h), a este grupo de catalizadores se les denominó “catalizadores calcinados” y fueron etiquetados como Mo5c y Mo12c, donde el número indica el contenido de Mo y la letra **c** indica calcinado. La segunda serie de catalizadores correspondió a catalizadores que no fueron sometidos al proceso de calcinación y que solo fueron sometidos a los procesos de maduración y secado, a este grupo de catalizadores se les denominó “catalizadores no calcinados” y fueron etiquetados como Mo5nc y Mo12nc, donde el número indica el contenido de Mo y las letras **nc** indica calcinado. La **Figura 3.1** ilustra de manera más representativa los catalizadores preparados para esta serie de experimentos:

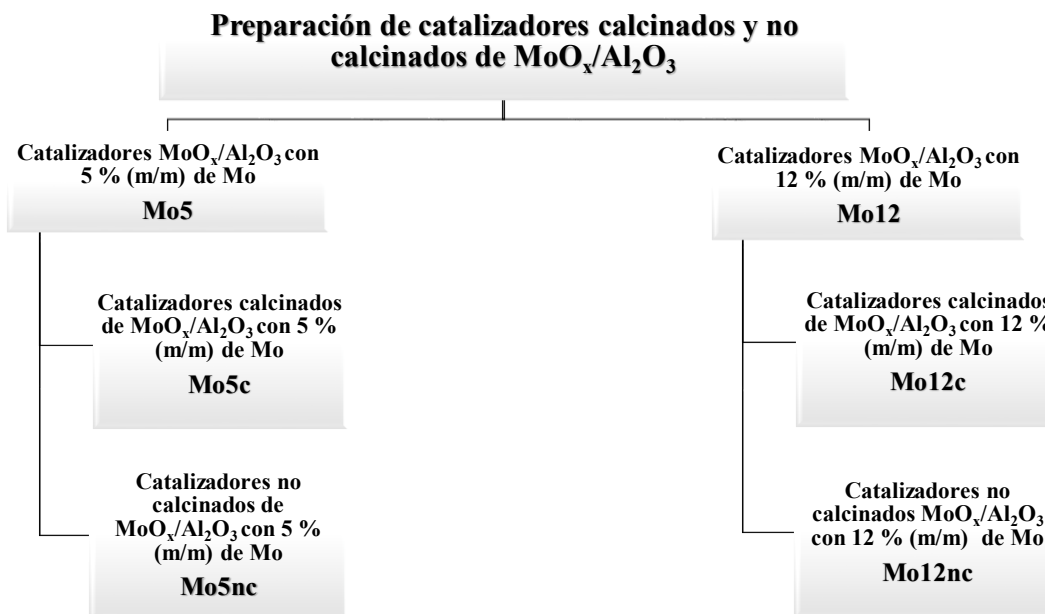


Figura 3.1 Preparación de catalizadores calcinados y no calcinados

2) Como actividades complementarias para confirmar la presencia de las especies de Mo en solución, se utilizó HMA y MoO_3 (polvos) como catalizadores homogéneos y se evaluaron en la reacción de ODS. Las soluciones de reacción en las cuales se utilizó HMA y MoO_3 como catalizadores homogéneos, se caracterizaron por medio de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) y también se analizaron soluciones de referencia de $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{HMA}/\text{H}_2\text{O}$, MeCN y una solución de reacción después de un ciclo catalítico de ODS utilizando el catalizador Mo12c.

3.1.5 Cuantificación de la actividad catalítica de las especies lixiviadas de Mo

3.1.5.1 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Con la finalidad de facilitar el manejo de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después la reacción de ODS, se preparó una serie de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando pellets

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte catalítico. Se utilizó HMA como sal precursora de Mo y agua destilada como disolvente de la solución impregnante, los pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron por mojado incipiente, los sólidos resultantes se sometieron a los mismos tratamientos de los catalizadores antes mencionados (sección 3.1.1). Los valores de densidad superficial de Mo fueron menores, cercanos y mayores a la monocapa teórica de Mo, con la finalidad de tener predominancia de ambas especies de Mo (Mo_{th} y Mo_{oct}) sobre el soporte catalítico.

3.1.5.2 Determinación de la actividad catalítica en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo

Con el propósito de determinar la actividad catalítica en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo, se realizaron las siguientes pruebas con los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets:

- Se evaluó la actividad de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets en un ciclo típico de ODS.
- Al finalizar la prueba de evaluación catalítica de ODS, se separó el catalizador sólido de la solución de reacción por medio del filtrado de la solución de reacción.
- El filtrado (sin el catalizador sólido) se introdujo inmediatamente a un reactor de vidrio, el cual se encuentra en las condiciones de reacción (60 °C y P ambiente), y posteriormente se agregó H_2O_2 (30 % v/v) para iniciar un ciclo de reacción de ODS. La producción a sulfonas, DBTsO_2 , del filtrado de reacción corresponderá solo a los productos de oxidación formados por catálisis en fase homogénea.
- Adicionalmente, los catalizadores filtrados se secaron a 120 °C en atmósfera estática de aire durante 24 h y posteriormente se evaluaron en un nuevo ciclo catalítico de ODS con los compuestos de azufre modelo.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Con la finalidad de determinar la disminución de la actividad catalítica de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la lixiviación de las especies de Mo, se comparó la actividad catalítica de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ reutilizados después del primer ciclo de reacción ODS con la actividad de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ frescos o nuevos. La **Figura 3.2** muestra de manera más representativa las actividades realizadas en esta sección:

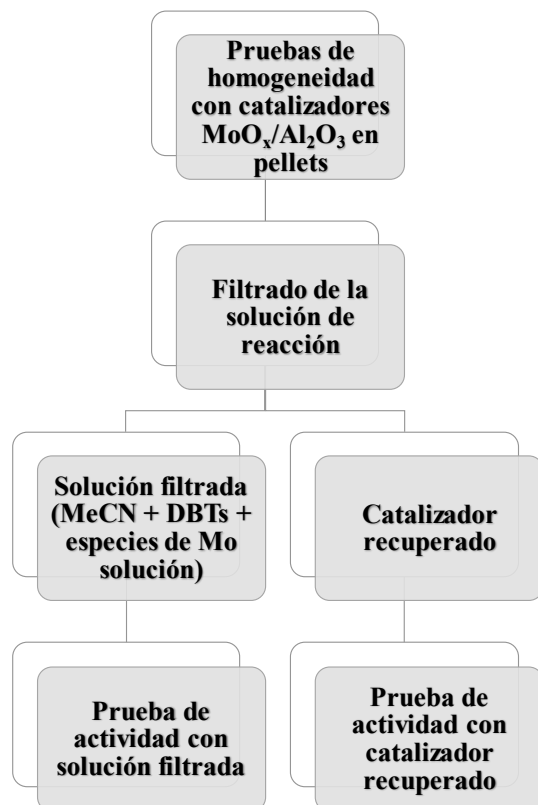


Figura 3.2 Esquema de pruebas para determinación de homogeneidad

3.1.5.3 Lixiviación de las especies Mo_{oct} en diferentes disolventes de reacción

Con el propósito de determinar la relación existente entre la lixiviación de las especies de Mo y diferentes disolventes de reacción, se realizaron pruebas de actividad catalítica de ODS utilizando dos diferentes disolventes: Acetonitrilo + DBTs (MeCN, disolvente de extracción polar aprótico) y Decano + DBTs (diesel modelo, disolvente no polar). El catalizador

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

utilizado para estas pruebas de actividad de ODS, en ambos disolventes de reacción, fue un catalizador de MoO_x soportado en pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un contenido del 15 % (m/m) de Mo.

3.1.5.4 Efecto de la adición del P como dopante de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se preparó un catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado con fósforo (P) y se evaluó su actividad en el proceso de ODS de los compuestos de azufre, con la finalidad de determinar si la incorporación de P inhibe la lixiviación de las especies de Mo. El catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado con P tuvo un contenido del 10 % (m/m) de Mo y 5 % (m/m) de P. Este catalizador se preparó de la siguiente manera: una solución acuosa de H_3PO_4 , con la concentración adecuada, se puso en contacto con pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante 12 h, el sólido resultante ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$) fue secado en atmósfera estática de aire a 120 °C y posteriormente calcinado a 600 °C durante 6 h. Finalmente, los pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ se impregnaron por mojado incipiente con una solución de HMA disuelto en agua destilada y el sólido resultante se sometió a los mismos tratamientos de los catalizadores descritos anteriormente (sección 3.1.1).

3.1.6 Catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Los catalizadores bimetálicos se prepararon por dos diferentes métodos: impregnación sucesiva de Mo y V e impregnación simultánea o co-impregnación de Mo y V. Para preparar los catalizadores bimetálicos por el método de impregnación sucesiva, se adiciona la cantidad necesaria de HMA a una solución acuosa de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, a continuación, los pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron por mojado incipiente, el sólido resultante fue sometido a los mismos tratamientos de los catalizadores descritos anteriormente (sección 3.1.1). Después de obtener el catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, este se impregna por mojado incipiente con una solución ácida conteniendo la cantidad adecuada de metavanadato de amonio, MVA (como sal precursora de V), el catalizador resultante fue sometido a los mismos tratamientos de los catalizadores

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

descritos anteriormente (sección 3.1.1). La **Figura 3.3** ilustra de manera más representativa el procedimiento de preparación de los catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación sucesiva.

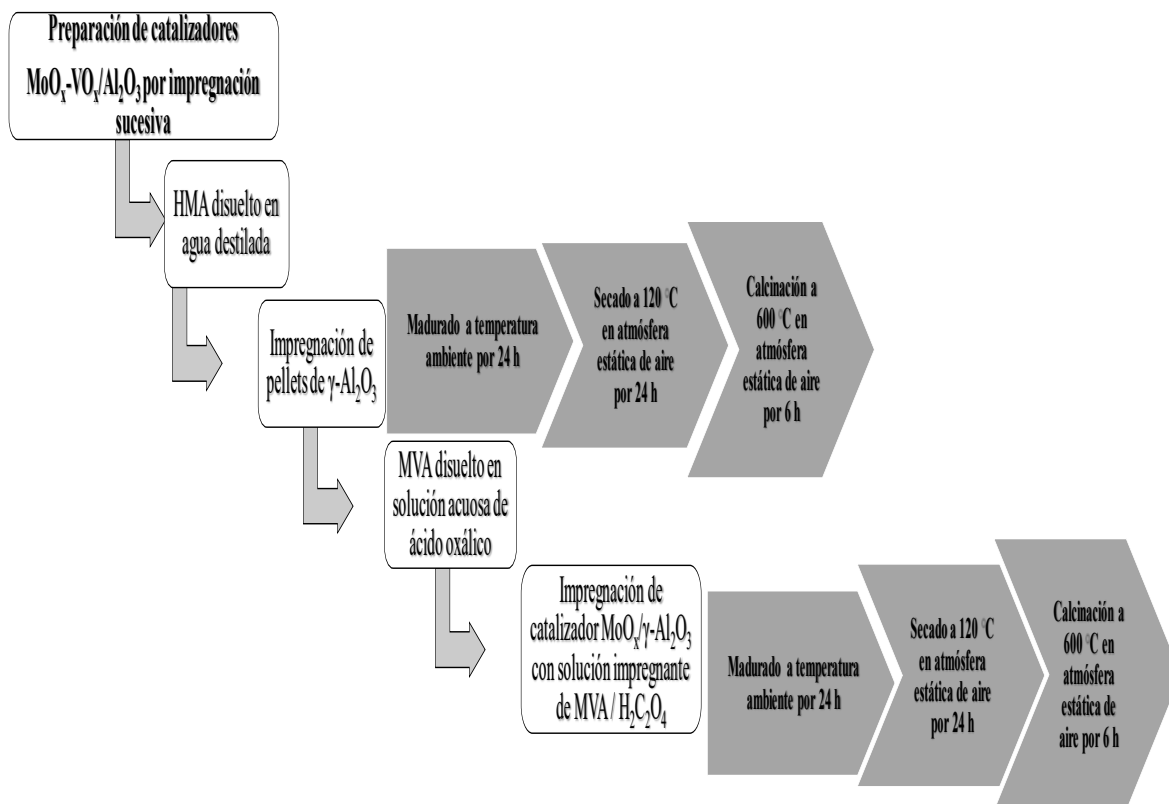


Figura 3.3 Preparación de catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación sucesiva

Cuando los catalizadores bimetalicos fueron preparados por co-impregnación de Mo y V, se utilizaron cantidades adecuadas de HMA y MVA y se disolvieron en una solución acuosa de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, a continuación, pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron por mojado incipiente, el catalizador resultante fue sometido a los mismos tratamientos de los catalizadores descritos anteriormente (sección 3.1.1). La **Figura 3.4** muestra de manera más representativa el procedimiento de preparación de los catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por co-impregnación.

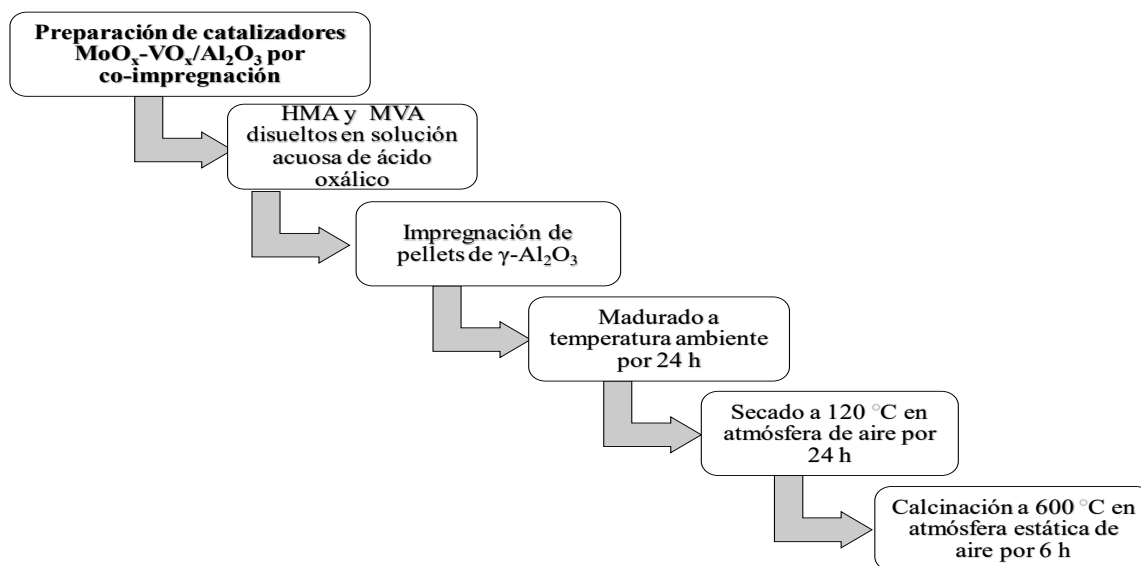


Figura 3.4 Preparación de catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por co-impregnación

Una parte del lote de ambos grupos de catalizadores, preparados por co-impregnación e impregnación sucesiva, se sometió a un proceso de reducción en un equipo convencional de TPR en presencia de un flujo de H_2/Ar (70 % H_2 , 28 mL/min), con la finalidad de determinar la actividad catalítica de especies reducidas de Mo y V.

3.1.7 Relación del estado de oxidación-actividad catalítica en catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.1.7.1 Catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Se prepararon tres catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación simultánea utilizando polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte catalítico. Los catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ se prepararon con un contenido constante de Mo, 5 % (m/m); los contenidos metálicos de V en los catalizadores fueron 5, 10 y 15 % (m/m) de V. Además, se prepararon catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ como referencia, con contenidos metálicos de 5 % (m/m) de Mo y 5, 10 y 15 % de V (m/m). Los catalizadores bimetálicos se prepararon por mojado incipiente de polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

solución acuosa de $C_2H_2O_4$ conteniendo cantidades adecuadas de HMA y MVA, los sólidos resultantes fueron dejados madurar a temperatura ambiente por 12 h, posteriormente fueron secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera estática de aire por 24 horas para remover el exceso de disolvente y finalmente fueron calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h en atmósfera continua de aire. Los catalizadores monometálicos se prepararon por mojado incipiente de polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soluciones acuosas de $C_2H_2O_4$ conteniendo HMA o MVA, según corresponda, los sólidos resultantes se sometieron a las mismas condiciones de tratamiento de los catalizadores descritos anteriormente (sección 3.1.1).

3.1.7.2 Catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, relación de la actividad catalítica y especies superficiales

Se preparó un catalizador bimetálico de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido del 7 % (m/m) de Mo y 15 % (m/m) de V por medio de impregnación simultánea. El catalizador bimetálico de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue preparado disolviendo las cantidades necesarias de HMA y MVA en una solución acuosa de $C_2H_2O_4$ y polvos de Al-O(OH) (como precursor de Al_2O_3) fueron impregnados por mojado incipiente, el sólido resultante se dejó madurar por 12 h, posteriormente se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera estática de aire por 24 h y finalmente se calcino a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera continua de aire por 6 h. Además, se prepararon catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (7 % m/m de Mo) y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (15 % m/m de V) como referencia. Los catalizadores monometálicos se prepararon por mojado incipiente de polvos de Al-O(OH) con soluciones acuosas de $C_2H_2O_4$ conteniendo HMA o MVA, según corresponda, los sólidos resultantes se sometieron a las mismas condiciones de tratamiento de los catalizadores descritos anteriormente.

Con la finalidad de determinar la relación existente entre el estado de oxidación del Mo y V y la actividad catalítica en el proceso de ODS, se prepararon series de catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ parcialmente reducidos. Una parte del lote de los catalizadores preparados anteriormente se sometió a reducciones parciales utilizando un

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

equipo de reducción a temperatura programada (TPR) empleando un flujo de H₂/Ar (70 % de H₂, 28 mL/min) desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de corte seleccionada.

3.2 Técnicas de caracterización fisico-química de los catalizadores

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX) ^a

Los rayos-X fueron descubiertos por el físico alemán Wilhem Roetngen en 1895, forman parte de la radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde 10 a 0.01 nm, Al ser irradiados los rayos-X sobre una muestra cristalina, estos pueden ser difractados por los planos cristalinos de la muestra, ya que dichos planos pueden actuar como redes de difracción, debido a que las distancias interatómicas conocidas son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos-X. Para que los rayos-X puedan ser difractados se debe cumplir la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$$

La ley de Bragg establece que, en muestras cristalinas, el ángulo de incidencia de rayos-X debe de ser igual al ángulo de difracción y que la diferencia de camino óptico recorrido por el haz incidente y el haz difractado debe ser igual a un número entero de la longitud de onda (λ). Toda vez que se cumple la ley de Bragg en muestras cristalinas, se obtiene un patrón de difracción único para cada elemento conocido y los cuales son reportados en bases de datos cristalográficas, PDF (Powder Diffraction File) o JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards).

Cuando se analiza una muestra en un difractómetro de rayos-X, el detector de rayos-X registra una señal, la cual es representada como un gráfico (difractograma) que relaciona la intensidad de la difracción de los planos cristalinos en función del ángulo de irradiación de la muestra (2θ). El difractograma obtenido debe ser comparado con los patrones de difracción

^a [Che y col., 2012](#); [Niemantsverdriet, 2000](#); [Hernández-Pichardo y col., 2011](#)

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

de DRX de bases de datos cristalográficas para determinar así la naturaleza del elemento analizado.

La información que puede obtenerse de un difractograma es: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda unitaria y el tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

En lo que respecta a la caracterización de materiales catalíticos, la difracción de rayos-X es una herramienta importante, ya que nos proporciona información relativa a la estructura de los compuestos soportados y la cual complementa la información dada por otras técnicas de caracterización. Es bien conocido que la actividad catalítica de los catalizadores en ciertas reacciones es función de la cristalinidad de los elementos soportados.

En la mayoría de los casos, la difracción de rayos-X puede servir como herramienta auxiliar para determinar si la distribución del material soportado en el soporte es adecuada, debido a la ausencia de picos de difracción en el difractograma. Sin embargo, el que no aparezcan picos de difracción en el difractograma no implica la ausencia de especies cristalinas de las especies soportadas, ya que el equipo de difracción podría no detectar la presencia de microcristales ($< 40 \text{ \AA}$) o bien las especies soportadas podrían encontrarse muy bien dispersas sobre la superficie del catalizador o pueden ser también de estructura amorfa.

En este trabajo, el uso de la técnica de rayos-X permitirá conocer la existencia o ausencia de estructuras cristalinas en los sistemas catalíticos desarrollados; y con ayuda de las demás técnicas de caracterización utilizadas se podrá dilucidar la distribución de las diferentes especies en el soporte catalítico. El análisis de difracción de rayos X (DRX) de las muestras catalíticas se llevó a cabo utilizando un difractómetro de polvos Siemens D500 con radiación $\text{Cu K}\alpha$.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido con una sonda de espectroscopia de dispersión de rayos-X (SEM-EDX)^b

La microscopía electrónica de barrido consiste en la irradiación de una muestra sólida con un haz de electrones en alto vacío, los cuales son acelerados por un diferencial de potencial que va desde 0.1 kV hasta 30 kV. La capacidad de penetración del haz de electrones en la muestra es de 1 μm .

Los microscopios electrónicos de barrido pueden alcanzar la resolución de hasta 1 nm, siendo muy superior a la obtenida en un microscopio óptico. La longitud de onda de los electrones utilizados en los microscopios electrónicos de barrido es generalmente entre 0.55 y 0.071 Å.

La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos), las cuales son captadas por distintos detectores. Todas las señales colectadas son amplificadas y enviadas a una cámara digital para formar una imagen de SEM. Esto permite la caracterización morfológica y composicional de la superficie analizada.

La señal de los electrones secundarios se emplea generalmente para obtener una imagen de la superficie de la muestra, ya que estos electrones provienen de los primeros nanómetros de la muestra, usualmente tienen una energía inferior a 50 eV.

Los electrones retrodispersados son electrones “reflejados” de la muestra después de que los átomos de la muestra interactúan con el haz de electrones. Poseen energías mayores a 50 eV y su intensidad depende del número atómico (Z) de los átomos de la muestra analizada. Por lo tanto, los elementos más pesados (mayor número atómico) generaran electrones dispersados de mayor intensidad, lo cual permitirá poder distinguir fases de un material con diferente composición química.

Las diferencias de contraste de imagen de SEM se generan debido a la adsorción de electrones por la muestra analizada en función del espesor y la composición de la misma.

^b [Niemantsverdriet, 2000; Hernández-Pichardo y col., 2011](#)

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Cuando los electrones de los niveles internos son expulsados por la interacción con el haz de electrones, se generan rayos-X característicos debido al reacomodo energético de los electrones en los orbitales, cuyas energías están relacionadas con la composición química de la muestra, permitiendo realizar una identificación de los elementos de la muestra por medio de espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDX).

Así entonces, la microscopía electrónica de barrido con una sonda de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX) es una herramienta útil para la caracterización de materiales catalíticos; debido a la información superficial que se puede obtener sobre la distribución, forma y tamaño de las partículas soportadas, así como también del análisis elemental de las muestras analizadas.

La caracterización de los materiales catalíticos por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos-X (EDX).

3.2.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR) ^c

La reducción a temperatura programada es una técnica de caracterización que permite estudiar la reducibilidad de las especies de un catalizador. La reducción de las especies se realiza utilizando un reactor de cuarzo en forma de U, un equipo de conductividad térmica (TCD) y un equipo de calentamiento. Se hace pasar por el reactor una mezcla de H₂/Ar (70% H₂ V/V) a un flujo de 25 cm³/min y presión atmosférica y se inicia un calentamiento a una velocidad de 10 °C / minuto hasta la temperatura de reducción seleccionada.

El detector de conductividad mide la conductividad térmica de la mezcla reductora de H₂/Ar antes y después de pasar por el reactor de cuarzo. Al ser consumido el H₂ en la reacción de reducción, la conductividad térmica de la mezcla H₂/Ar será diferente a la de la mezcla H₂/Ar

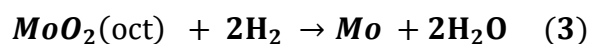
^c Niemantsverdriet, 2000; Hernández-Pichardo y col., 2011; Cedeño-Caero, 2012

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

alimentada inicialmente. Obteniéndose, por lo tanto, un gráfico (termograma) que muestra el consumo de H₂ (como señal de TCD) en función de la temperatura.

En el caso particular de catalizadores soportados, cuando el soporte no es reducido a las condiciones del experimento de TPR, es posible determinar características de las especies soportadas; como lo es la reducibilidad de las especies, debido a la fuerza de la interacción soporte-fase activa, o la identificación de las diferentes etapas involucradas en el proceso de reducción de las especies.

En el presente trabajo, los sistemas catalíticos MoO_x/Al₂O₃, VO_x/Al₂O₃ y MoO_x-VO_x/Al₂O₃ fueron caracterizados por medio de la técnica de TPR, haciendo uso de las correspondientes reacciones de reducción:



La reacción (1) corresponde a la reducción de referencia de las especies de V y las reacciones (2) - (4) corresponden a las reacciones de reducción de referencia del Mo.

El área bajo la curva de los termogramas corresponde a la cantidad de H₂ consumido en las reacciones de reducción. Para determinar la cantidad de H₂ consumido por unidad de conductividad térmica y temperatura (°C*mV), se utilizó el factor de reducción de un compuesto “patrón”, el cual es una especie que se reduce cuantitativamente al 100 % en las condiciones experimentales utilizadas, como el óxido de plata (Ag₂O) o pentóxido de vanadio (V₂O₅). El factor de reducción del V₂O₅ determinado en las condiciones experimentales de este trabajo fue:

$$f = 2.9418 \frac{mmol H_2}{^{\circ}CmV}$$

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Por medio del factor de reducción del compuesto “patrón” y el área bajo la curva de los termogramas de los sistemas catalíticos utilizados en este trabajo, fue posible determinar el consumo de H₂ de cada proceso de reducción y por lo tanto el grado de reducción de las especies soportadas.

3.2.4 Espectroscopia UV-vis de líquidos^d

El desarrollo de la espectroscopia UV-vis comenzó en 1666 cuando Newton disperso la luz del sol, utilizando un prisma, en luz visible de varios colores. Posteriormente, la radiación UV fue detectada en 1801 por Ritter. En 1834 Talbot realizó la distinción de litio y estroncio utilizando una flama y un prisma, la detección de ciertas sustancias por medio de la coloración de una flama por la emisión de luz de átomos excitados era conocido desde 1758. Las series de Balmer, en 1885, mostraban el espectro electrónico del átomo de hidrogeno en el rango visible. Así entonces, la espectroscopia electrónica fue aplicada primero a los átomos y su aplicación para el reconocimiento de moléculas y estructuras de mayor tamaño fue conocido después.

La espectroscopia UV-vis se refiere a cambios en la energía de los electrones de valencia, los cuales ocurren en longitudes de onda (λ) de 200 a 800 nm. La espectroscopia UV-vis es un método óptico de análisis que mide la absorción de la energía radiante emitida por una fuente de luz que atraviesa una sustancia. Cuando la radiación electromagnética irradia una muestra, una cierta cantidad de energía es transferida a los átomos de la muestra; dicha transferencia de energía promueve la generación de estados excitados en la muestra irradiada. Para que esto ocurra, la absorción de la radiación debe ser exactamente igual a la diferencia entre el estado basal y los estados excitados de la especie absorbente. Estas diferencias energéticas son únicas para cada especie y por lo tanto son una característica específica de la muestra en estudio.

^d [Che y col., 2012](#); [Niemantsverdriet, 2000](#); [Hernández-Pichardo y col., 2011](#)

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Las propiedades de absorción pueden ser determinadas por mediciones de la geometría de transmisión. Los fenómenos de transmisión fueron analizados por Bouguer (1729) y Lambert (1760), quienes reconocieron que la atenuación de la luz que pasa a través de un medio claro depende de la intensidad incidente y el espesor del espécimen. Beer (1852) demostró que la atenuación está relacionada con la concentración de las especies absorbentes. Estos hallazgos llevaron a la bien conocida ley de Bouguer-Lambert-Beer o Lambert-Beer.

El instrumento utilizado para dicho análisis se llama espectrofotómetro UV-vis, este compara la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra, I , y la intensidad de la luz antes de irradiar la muestra, I_0 . La relación I / I_0 se llama transmitancia, T , y se expresa habitualmente como %. La absorbancia se basa en la transmitancia mediante la siguiente ecuación:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(\% T)$$

La gráfica de absorción contra longitud de onda, λ , recibe el nombre de espectro de absorción. Un espectro UV-vis es un gráfico de la absorbancia de la luz en función de una longitud de onda, λ , en el rango de ultravioleta-visible. El patrón espectral resultante es una función de las propiedades físicas y químicas de los materiales en estudio, cuya información permite identificar elementos y/o compuestos en solución, así como también puede revelar posibles estados de oxidación o cambios estructurales en la esfera de coordinación.

En este estudio la espectroscopia UV-vis será utilizada para la identificación de las especies de Mo en solución, y de esta manera caracterizar la lixiviación de Mo de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

3.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) ^e

Esta técnica fue primero conocida como ESCA, fue desarrollada por el Dr. Siegbahn y su grupo y en 1981 recibió el premio nobel de física por sus desarrollos en el campo del análisis químico de los materiales.

La técnica de XPS consiste en irradiar a un sólido en una atmósfera de vacío con rayos-X mono-energéticos (fotones de alta energía) y analizar los electrones emergentes (fotoelectrones). El espectro obtenido es un gráfico de los electrones detectados vs la energía cinética de los mismos.

Cada elemento tiene un espectro XPS único y en sistemas multicomponentes el espectro total corresponde a la suma de los picos de los componentes individuales. Debido a que la trayectoria libre media de los electrones (fotoelectrones) en sólidos es pequeña (decenas de nanómetros) XPS es una técnica sensitiva a la superficie de mucho valor.

El análisis cuantitativo puede ser realizado por medio de las áreas y/o altura de los picos y por la posición exacta de los picos (desplazamientos químicos) de XPS puede hacerse la asignación de estados químicos (estados de oxidación), así como por medio de otras características de los espectros.

Las fuentes de rayos-X de MgK α (1253.6 eV) o AlK α (1486.6 eV) tienen una penetrabilidad de micrómetros en la muestra analizada. Al interactuar los fotones de alta energía con los átomos superficiales de la muestra, algunos electrones son emitidos por medio del efecto fotoeléctrico. La energía cinética está dada por medio de la siguiente ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s$$

Donde $h\nu$ corresponde a la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón fue emitido y ϕ_s es la función trabajo del espectrómetro utilizado. La BE puede ser interpretada como la diferencia de energía entre el estado inicial y final después de que el fotoelectrón deja al átomo. Pueden existir diferentes estados finales para

e [Niemantsverdriet, 2000](#); [Chastain y col., 1995](#); [Wagner y col., 1979](#); [Suga y col., 2014](#)

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

el átomo del cual emerge el fotoelectrón, por lo que pueden existir diferentes valores de energía cinética de los electrones emitidos. La BE en el nivel de Fermi es cero, ya que no hay átomos que puedan sufrir una interacción con los fotones de alta energía (por definición, el nivel de Fermi se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción), por lo tanto, no hay diferencia de energía entre el estado final e inicial en el nivel de Fermi. Debajo del nivel de Fermi y conforme nos acercamos más al núcleo del átomo la BE aumenta cada vez más.

Los fotones tienen una longitud de trayectoria libre del orden de micrómetros y los electrones del orden de decenas de angstroms, entonces, solo los fotoelectrones que se encuentren en el orden de decenas de angstroms debajo de la superficie pueden ser emitidos sin pérdida de energía (trayectoria libre se refiere a la trayectoria del fotón o fotoelectrón sin interactuar con algún otro elemento). Los electrones o fotoelectrones que son emitidos sin pérdida de energía son los que emiten líneas bien definidas en los espectros de XPS, los electrones que sufren pérdidas inelásticas antes de ser emitidos son los que forman el “background”. Los electrones emitidos son detectados por un espectrómetro de electrones de acuerdo a su energía cinética.

El espectro de XPS es mostrado como un gráfico que contabiliza el número de electrones (intensidad) en función la energía de enlace de los mismos. La escala de energía de enlace se incrementa desde 0 y aumenta hacia la izquierda. Los picos XPS bien definidos son debidos a los electrones que no sufren pérdida inelástica al emerger de la muestra y como se ha comentado, son aquellos que comprenden una trayectoria libre de decenas de angstroms.

El desdoblamiento de los picos en un espectro de XPS es debido al efecto spin-orbital, el cual es explicado por el acoplamiento entre el spin del electrón desapareado y el momento angular del orbital; además, el momento angular total, $J = L + S$, describe los posibles estados resultantes para niveles de núcleo p, d y f.

Los espectros de XPS deben ser corregidos por carga utilizando usualmente el carbón adherido en la superficie de la muestra ($BE = 284.6$ eV). Para un análisis XPS debe hacerse primero un análisis general para determinar los compuestos presentes en la muestra a

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

analizar, por ejemplo, un barrido de 1100-0 eV es adecuado debido a que la mayoría de los elementos presentan sus picos máximos debajo de 1100 eV. Una vez determinada la composición de la muestra, se deben realizar “scans” más estrechos en amplitud alrededor de los picos seleccionados.

Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), se registraron en un espectrómetro Thermo-VG Scalab250 equipado con una fuente de rayos-X Al K α (1486.6 eV) y un analizador hemisférico. La presión base durante el análisis fue 10⁻¹⁰ Torr. Los análisis XPS fueron desarrollados en un sistema estático sobre las muestras. Los picos experimentales se descompusieron en sus componentes utilizando funciones de Gauss-Lorentz, se usó un algoritmo de ajuste de cuadrados no lineal y sustracción de fondo tipo Shirley por medio de un software de ajuste de picos de XPS. Las energías de enlace (*BE*) se refirieron al pico de carbón C(1s) a 284.6 eV. Los cambios en la forma de las señales V(2p) y Mo(3d) fueron analizados por un procedimiento de ajuste con dobletes creados con parámetros espectroscópicos fijos, pero utilizando posiciones variables (anchura total a la mitad del máximo (FWHM) e intensidades). Los parámetros espectroscópicos utilizados fueron tomados de la literatura (Apéndice B): V(2p_{3/2})-V(2p_{1/2}), separación spin-orbital de 7.40 eV y relación de intensidad R=0.50; Mo(3d_{5/2}-Mo3d_{3/2}), separación spin-orbital de 3.15 eV y relación de intensidad R=1.

3.2.6 *Análisis de las propiedades texturales. Adsorción de N₂*^f

La fisisorción de N₂ es una técnica utilizada para determinar el área superficial de materiales sólidos. En un equipo de adsorción, cuando la muestra sólida se desgasifica a presiones de vacío, el gas N₂ se pone en contacto con el material adsorbente; por medio de “pulsos” o volúmenes conocidos de N₂, se construye una isoterma de adsorción-desorción de N₂, la cual indica el volumen de N₂ adsorbido por gramo de material sólido vs la presión de equilibrio.

^f S.J. Gregg y col., 1982

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

Por medio del modelo *BET*, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, es posible conocer la superficie específica de la muestra sólida, por medio de la siguiente ecuación:

$$Sg = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma$$

El valor del volumen de gas adsorbido en la monocapa es calculado por medio de la relación de datos experimentales de la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

El análisis de las propiedades texturales fue realizado en un equipo Tristar Micrometrics por medio de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras. Las isotermas de fisorción de nitrógeno fueron analizadas por medio del método BJH. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas por 8 h a 350 °C.

3.3 Metodología de las pruebas de evaluación catalítica

La actividad catalítica de ODS se estudió utilizando tres compuestos modelo de azufre: DBT, DMDBT y 4,6-DMDBT. La mezcla modelo se preparó disolviendo 1 gramo de DBT, 1 gramo de 4-MDBT y 1 gramo de 4,6 DMDBT en 1 litro de MeCN, para tener un contenido total de azufre de 609 ppm: 217 ppm de DBT, 206 de 4-MDBT y 186 de 4,6-DMDBT. De esta manera, se trabaja con un sistema de dos fases, una fase líquida (MeCN + DBTs) y una fase sólida (catalizador).

Para llevar a cabo la reacción de oxidación, se utilizó un reactor intermitente (250 mL) equipado con un agitador mecánico, un termopar, una chaqueta conteniendo agua a temperatura constante (60 °C), un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. la **Figura 3.5** muestra el esquema de reacción del proceso:

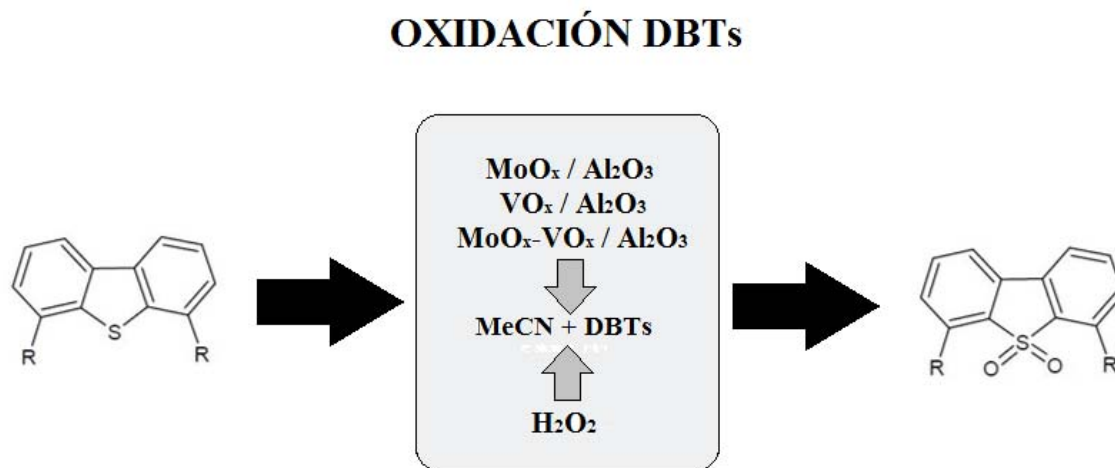


Figura 3.5 Esquema de reacción del proceso de ODS

La metodología de las pruebas de evaluación catalítica fue la siguiente:

1. Se agregaron 50 mL de mezcla reactiva (MeCN + DBTs) al reactor de vidrio.
2. Se adicionaron 100 mg de catalizador, (2g de catalizador por L de mezcla reactiva).
3. La adición de agente oxidante (H_2O_2 o TBHP, relación oxígeno/azufre O/S = 6 mol/mol) se realizó cuando la temperatura del sistema fue constante (60 °C) y con una agitación vigorosa (para garantizar un régimen cinético).
4. A los tiempos 0, 15, 30, 60 y 90 min de reacción, se tomó una alícuota de 0.5 mL del reactor, la cual se adiciono a uno de los matraces Erlenmeyer que se prepararon para evaluar el consumo de oxidante (Apéndice B). Después de tomar cada muestra, se realizó la adición de agente oxidante, como se ha indicado por [Cedeño y col., 2005a](#), para evitar la descomposición de oxidante.
5. Para seguir el avance de reacción, se tomaron pequeñas muestras del reactor a 15, 30, 60 y 90 min y fueron analizadas en un a GC-FID, HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

50 m. Los productos de reacción y reactivos fueron fácilmente identificados por su tiempo de retención y corroborados en un GC-PFPD (Varian CP-3800) y con un espectrómetro de masas (GC-MS, HP G/800B).

3.4 Análisis cinético de los datos experimentales de ODS^g

La reacción de ODS fue analizada por medio del método integral para determinar el orden de la reacción de ODS. Los datos experimentales se evaluaron en las ecuaciones cinéticas integradas de orden 0, 1 y 2, ajustándose adecuadamente a la ecuación integrada de orden 1, como se muestra a continuación:

La ecuación 1 expresa la rapidez de reacción de la reacción de desulfuración oxidativa, para DBT:

$$r_{DBT} = kC_{DBT}^{\alpha}C_{H_2O_2}^{\beta}$$

Considerando que la concentración de H_2O_2 está en exceso respecto a la cantidad estequiometría de la reacción, podemos considerarla constante:

$$k_{DBT} = k'C_{H_2O_2}^{\beta}$$

Sustituyendo y considerando una reacción de pseudo primer orden, entonces:

$$r_{DBT} = kC_{DBT}$$

La ecuación de diseño en un reactor por lotes:

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = kC_{DBT}$$

^g J.M. Smith, 1991

Capítulo 3. Procedimientos experimentales

$$-dC_{DBT} = kC_{DBT}(dt)$$

$$\frac{-dC_{DBT}}{C_{DBT}} = k(dt)$$

$$\int_{C_0}^{C_i} \frac{-dC_{DBT}}{C_{DBT}} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$-\left(\ln(C_{DBT}) - \ln(C_{0DBT})\right) = kt$$

$$kt = \ln\left(\frac{C_{0DBT}}{C_{DBT}}\right)$$

La pendiente de la línea recta del gráfico $\ln(C_0/C)$ vs el tiempo, corresponde a la constante cinética de pseudo primer orden (k) de la reacción de ODS. La **Figura 3.6** muestra, a manera de ejemplo; el ajuste obtenido, del análisis de los datos experimentales, de una prueba de evaluación catalítica utilizando un catalizador con 6 % (m/m) de Mo (Mo6), obteniéndose coeficientes de correlación mayores al 98 %, siendo los valores en recuadros rojos las pendientes (k) de los catalizadores y el coeficiente de correlación (0.9848).

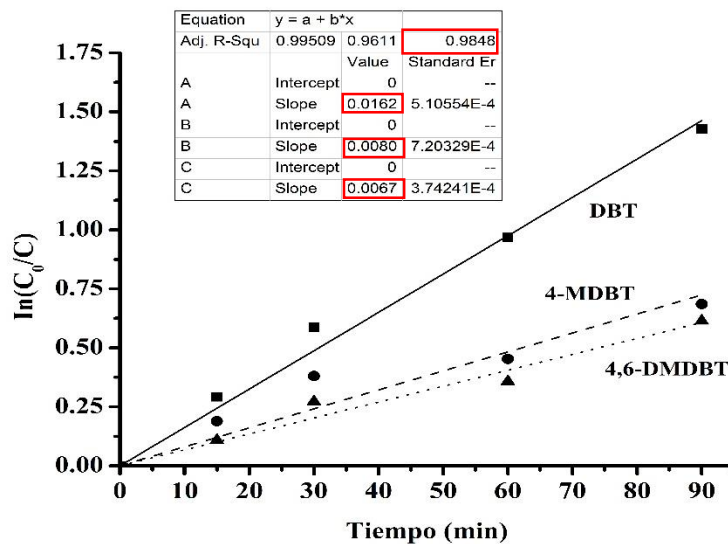


Figura 3.6 $\ln(C_0/C)$ vs t del catalizador Mo6

Capítulo 4

Discusión y análisis de resultados

Capítulo 4

Discusión y análisis de resultados

En este capítulo se mostrarán los resultados del programa experimental descrito en el *Capítulo 3. Metodología experimental*, así como también se expondrá la discusión y el análisis de los mismos. Los resultados, discusión y análisis serán mostrados en la misma secuencia descrita en el Capítulo 3. En cada sección se presentan los resultados de caracterización correspondientes y su relación con la actividad catalítica.

4.1 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

El objetivo de esta serie de experimentos fue evaluar la actividad catalítica de las especies Mo_{oct} y Mo_{th} presentes en los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de ODS. [López-Cordero y col., 1991, 2000](#) y [Alvarez-Amparán y col., 2014](#) han reportado que las especies Mo_{th} se encuentran de manera predominante en catalizadores soportados de Mo con bajo contenido metálico (menor a 2.8 at Mo/nm², monocapa teórica) y que las especies Mo_{oct} aparecen cuando aumenta la carga metálica. En este sentido, fue preparada una serie de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con contenidos metálicos del 6, 11, 14 y 20 % (m/m) de Mo y los cuales corresponden a densidades superficiales de 1.6, 3, 4 y 6.4 at Mo/nm², respectivamente. Los catalizadores fueron etiquetados de acuerdo al porcentaje de contenido metálico, según se muestra en la **Tabla 4.1**:

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.1 Análisis elemental de los catalizadores MoO_x/Al₂O₃

Catalizador	Contenido nominal de Mo (%)	Contenido de Mo (at Mo/nm ²)	Contenido de Mo después del proceso de ODS (%)	Cantidad de Mo lixiviado (%)
Mo6	6.2	1.6	6.0	3
Mo10	11.1	3	10.2	9
Mo14	14.1	4	12.8	9
Mo20	20.2	6.4	16.6	18

Adicionalmente, los catalizadores anteriores fueron sometidos a un proceso de reducción en un equipo convencional de TPR a 900 °C. Los catalizadores reducidos fueron etiquetados con la letra r, para indicar que fueron sometidos a un proceso de reducción, es decir, Mo6r, Mo10r, Mo14r y Mo20r, respectivamente.

La **Figura 4.1** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores soportados de Mo. Los perfiles de TPR proporcionan información acerca de la interacción de los óxidos metálicos soportados con el soporte, por medio del análisis de las temperaturas máximas de reducción (T_{max}) de las especies soportadas, por lo cual esta técnica es muy útil para el estudio de la reducibilidad de diferentes especies soportadas ([Regabulto y col., 1994](#); [Caceres y col., 1985](#)). En los termogramas de la **Figura 4.1** fueron observadas dos zonas de reducción y las cuales corresponden a la reducción de las diferentes especies de Mo. La zona de reducción de baja temperatura corresponde a la reducción de las especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}^{6+} a Mo_{oct}^{4+}), estas especies se encuentran en multicapas e interactúan débilmente con el soporte. La zona de reducción de alta temperatura corresponde a dos procesos de reducción: 1) la segunda reducción de las especies octaédricas de Mo (Mo_{oct}^{4+} a Mo^0) y 2) la reducción de las especies tetraédricas de Mo (Mo_{th}^{6+} a Mo_{th}^{4+}); es reportado que las especies Mo_{th} se encuentran presumiblemente en monocapa e interactúan fuertemente con el soporte ([López-Cordero y col., 1991, 2000](#); [Arnoldy y col., 1985a, 1985b](#)).

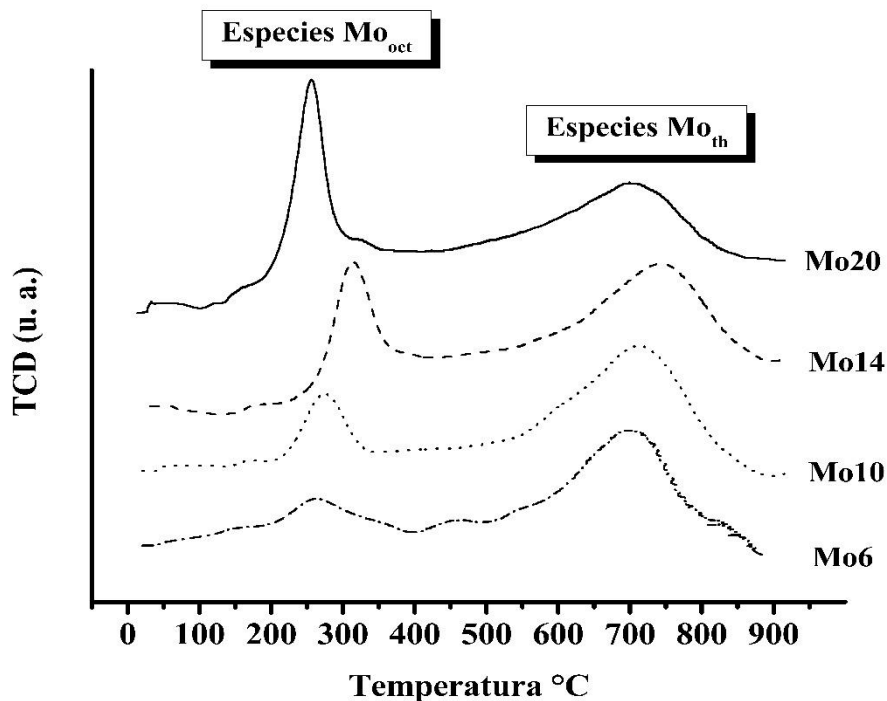


Figura 4.1 Perfiles TPR de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se observó que los catalizadores con menor contenido de Mo (Mo6 y Mo10) presentan una mayor cantidad de especies Mo_{th} , lo cual indica que los catalizadores de baja carga de Mo contienen especies soportadas que interactúan fuertemente con el soporte. Los catalizadores con mayor contenido de Mo presentaron mayor cantidad de especies Mo_{oct} , lo cual sugiere que estos catalizadores contienen especies que interactúan débilmente con el soporte.

La **Figura 4.2** muestra la producción a sulfonas, DBTsO_2 , al tiempo $t = 90$ min y con H_2O_2 como oxidante, de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observó que a bajos contenidos de Mo (Mo6 y Mo10) se tiene un orden de reactividad comúnmente reportado para procesos heterogéneos de ODS ($\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$), sin embargo, a mayor contenido de Mo (Mo14 y Mo20) el orden de reactividad cambia al de un proceso en fase homogénea de ODS ($4,6\text{-DMDBT} < 4\text{-MDBT} < \text{DBT}$). El catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el 10 % (m/m) de Mo (Mo10) presentó la mayor producción en fase heterogénea a DBTsO_2 , siendo este

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

contenido metálico cercano a la monocapa teórica de Mo en Al_2O_3 y lo cual coincide con lo reportado en la literatura (Prasad y col., 2008; Chica y col., 2006). La inversión del orden de reactividad de las especies de azufre con los catalizadores de mayor contenido metálico (Mo14 y Mo20) fue debido a la lixiviación de las especies soportadas de Mo, las cuales pueden solubilizarse en el medio de reacción al tener una débil interacción con el soporte y catalizar en fase homogénea a los compuestos de azufre.

El análisis SEM-EDX, mostrado en la **Tabla 4.1**, indicó el contenido de Mo antes y después de la reacción de ODS. Se observó que la cantidad de Mo lixiviado fue mayor para los catalizadores con mayor contenido de Mo, mostrando que el catalizador de Mo de mayor contenido metálico (Mo20) lixivió hasta el 18 % de Mo.

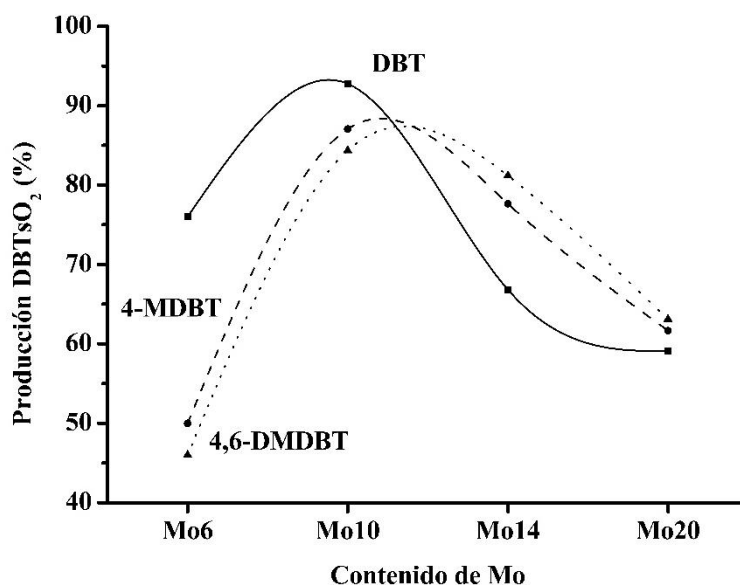


Figura 4.2 Producción a DBTsO₂ de los catalizadores calcinados de MoO_x/Al₂O₃

De los resultados anteriores, se concluyó que la actividad catalítica de los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ fue resultado de la combinación del proceso catalítico heterogéneo y en fase homogénea, siendo más importante la contribución de la actividad catalítica heterogénea en

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

catalizadores con bajo contenido de Mo (menor a la monocapa teórica). Adicionalmente, los resultados mostraron que la contribución de la actividad catalítica en fase homogénea fue mayor que la actividad catalítica heterogénea con los catalizadores de Mo con mayor contenido metálico.

La **Figura 4.3** muestra la producción a DBTsO₂ de los catalizadores reducidos de MoO_x/Al₂O₃. La mayor producción a sulfonas se presenta con los catalizadores reducidos de MoO_x/Al₂O₃ con menor carga metálica. De manera similar al comportamiento de los catalizadores calcinados, los catalizadores reducidos de Mo mostraron inversión del orden de reactividad de los compuestos de azufre. Sin embargo, la inversión del orden de reactividad se presenta a mayor carga metálica respecto a los catalizadores calcinados. Así entonces, pudo ser sugerido que el tratamiento de reducción promovió mayor interacción de las especies de Mo con el soporte de γ -Al₂O₃. Adicionalmente, la actividad de los catalizadores calcinados de MoO_x/Al₂O₃ fue mayor que la de los catalizadores reducidos de MoO_x/Al₂O₃.

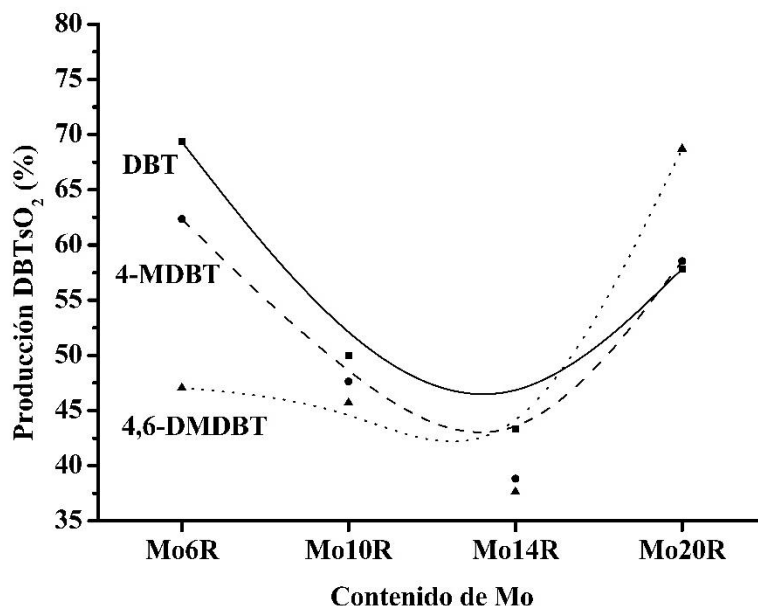


Figura 4.3 Producción a DBTsO₂ de catalizadores reducidos de MoO_x/Al₂O₃

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Tabla 4.2** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores calcinados y reducidos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.2 Constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores calcinados y reducidos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	k (min^{-1})		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo6	0.0163	0.008	0.0067
Mo10	0.035	0.0269	0.0231
Mo14	0.0161	0.0216	0.0244
Mo20	0.0118	0.0132	0.0135
Mo6r	0.0148	0.0118	0.0074
Mo10r	0.0104	0.0095	0.0087
Mo14r	0.0084	0.0074	0.007
Mo20r	0.0122	0.013	0.0161

Las constantes de rapidez de pseudo primer orden, mostraron la tendencia de los resultados expuestos anteriormente para los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, por medio del análisis de los valores de las k 's, se pudo obtener información respecto a la predominancia de los procesos homogéneo y heterogéneo en la reacción de ODS.

Para el catalizador calcinado más activo, Mo10, el cual mostró predominancia del proceso heterogéneo de ODS, se puede observar que la k_{DBT} fue 23 y 34 % mayor que la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$, respectivamente. El catalizador Mo20 mostró predominancia del proceso homogéneo de ODS y se observa que la $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ fue 11 y 34 % mayor que la $k_{4\text{-MDBT}}$ y k_{DBT} , respectivamente. El catalizador reducido más activo para el proceso heterogéneo de ODS, Mo6r, mostro que la k_{DBT} fue 20 y 50 % mayor que la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$, respectivamente. El catalizador Mo20r, con mayor predominancia del proceso homogéneo de ODS, mostro que la $k_{4,6\text{-DMDBT}}$ fue 19 y 24 % mayor que la $k_{4\text{-MDBT}}$ y k_{DBT} , respectivamente.

Los resultados anteriores permitieron identificar la predominancia de los procesos heterogéneo y en fase homogénea de ODS utilizando catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

diferentes contenidos metálicos. Los resultados de SEM-EDX y de TPR permitieron inferir que las especies Mo_{oct} fueron susceptibles al proceso de lixiviación y las responsables de la actividad catalítica en fase homogénea cuando se utilizan catalizadores soportados de Mo con alto contenido metálico.

La **Figura 4.4** muestra el perfil de consumo de oxidante (H_2O_2) durante la reacción de desulfuración oxidativa con el catalizador Mo_6 . La línea continua (línea de referencia) indica el contenido de oxidante, si este no fuera consumido durante la reacción de ODS, mostrando además el incremento en la concentración de oxidante con las adiciones sucesivas del mismo (a $t = 0, 15, 30$ y 60 min). La línea punteada muestra el consumo de oxidante respecto al tiempo de reacción utilizando Mo_6 .

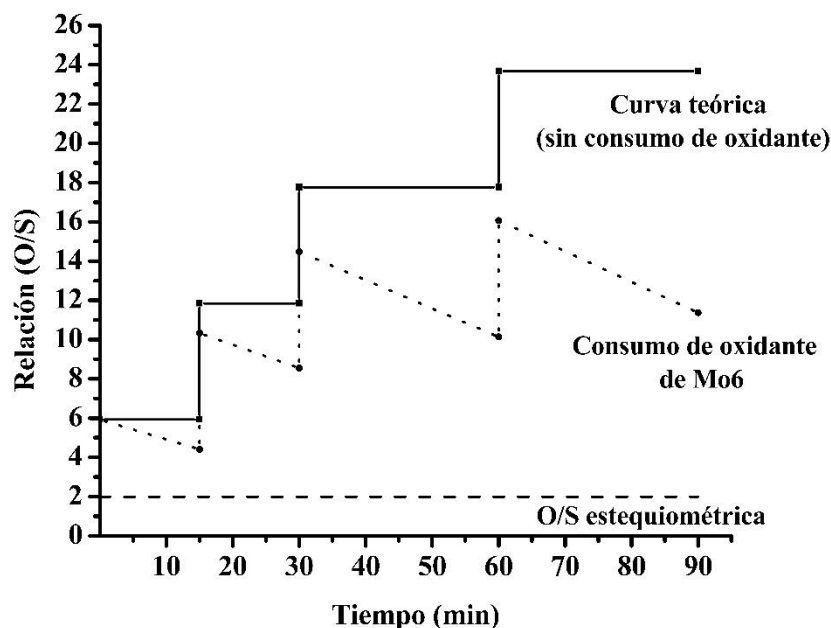


Figura 4.4 Perfil de consumo de oxidante durante la ODS de Mo_6

La relación inicial O/S, al tiempo $t = 0$ min, fue 6 y disminuyó a 4 a los 15 min de reacción; posteriormente se adicionó la cantidad seleccionada de oxidante (0.5 mL) y la relación O/S aumentó a 10, a los 30 min de reacción la O/S disminuyó a 8; a los 30 min se adicionaron 0.5

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

mL de H_2O_2 y la relación O/S aumentó a 14, a los 60 minutos la relación O/S disminuyó a 10; finalmente se realizó la última adición de oxidante, con lo cual la relación O/S aumentó a 14 y disminuyó finalmente a 11 después de 90 min de reacción. Como se ha mencionado en el *Capítulo 3*, las adiciones sucesivas de oxidante han sido propuestas (**Becerra-Hernández y col., 2006; Cedeño-Caero y col., 2006, 2008**) para evitar la descomposición excesiva de oxidante en el sistema de reacción, ya que ha sido sugerido que el H_2O generada por la descomposición de H_2O_2 inhibe la reacción de ODS debido a la adsorción de H_2O en los sitios activos del catalizador de ODS.

La descomposición del oxidante es función del catalizador utilizado, sin embargo, no todo el oxidante descompuesto es hacia oxígeno reactivo; es decir, no todo el oxígeno generado interacciona con las especies superficiales del catalizador. Así entonces, los catalizadores más activos no siempre son los que descomponen la mayor cantidad de oxidante, como se ha sugerido en otros estudios (**Alvarez-Amparán y col., 2012, 2014**).

La **Tabla 4.3** muestra el consumo de oxidante en las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el seguimiento del agente oxidante en el sistema de reacción se realiza por medio de titulación iodométrica en el caso de H_2O_2 y permanganometría en el caso de TBHP; así entonces, el consumo de oxidante corresponde a la cantidad de oxidante descompuesto a los 90 min de reacción catalítica respecto a la cantidad total de oxidante alimentada.

Como se puede observar, el catalizador calcinado más activo, Mo10, descompuso el 30 % de H_2O_2 alimentado, de manera similar a Mo14; los catalizadores calcinados con menor actividad, Mo6 y Mo20, descompusieron una mayor cantidad de oxidante respecto a los catalizadores más activos. La observación anterior corrobora que, no todo el oxígeno generado por la descomposición del oxidante interacciona con las especies soportadas para dar lugar a la formación de las especies activas (peroxocomplejos).

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.3 Consumo de oxidante en la reacción catalítica de ODS de los catalizadores calcinados y reducidos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	Consumo de oxígeno
Mo6	42.8
Mo10	30.4
Mo14	30
Mo20	61.5
Mo6r	52
Mo10r	26.3
Mo14r	32.4
Mo20r	19.9

El catalizador reducido de Mo más activo, Mo6r, mostró la mayor descomposición de oxidante (52 %) de los cuatro catalizadores reducidos. El catalizador Mo14r, el menos activo de la serie de catalizadores reducidos, mostro que el 32 % del oxidante alimentado fue descompuesto, siendo este el segundo mayor consumo de esta serie de catalizadores.

La comparación de los resultados de descomposición de oxidante de los catalizadores calcinados y no calcinados de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, permitió inferir que la formación de las especies de tipo peroxocomplejo en la superficie del soporte es únicamente función de las especies metálicas soportadas.

4.2 Remoción de especies Mo_{oct} de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

El análisis de los resultados de la sección anterior, permitió sugerir que la actividad catalítica de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de desulfuración oxidativa fue debida principalmente a las especies Mo_{th} y que las especies Mo_{oct} fueron susceptibles al proceso de lixiviación. Por lo tanto, el catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ de alto contenido metálico fue sometido a un proceso de lavado con soluciones amoniacaes de diferentes concentraciones,

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

1, 3 y 6 % (v/v) de NH_3 , para remover las especies Mo_{oct} y caracterizar el proceso de lixiviación de las especies Mo_{oct} .

El catalizador de Mo20 se sometió a lavados con soluciones amoniacaes y aquellos sin lavar fueron caracterizados por TPR. Adicionalmente, con la información de TPR, se determinó la relación de las especies de Mo, $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$, en el catalizador Mo20 y los correspondientes catalizadores lavados, para comparar con mayor precisión la especiación de Mo en los catalizadores. La disminución de las especies Mo_{oct} fue expresada tomando como referencia la especiación del catalizador Mo20 no lavado y adicionalmente por medio de la relación $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$ de este catalizador.

Para realizar la cuantificación de las especies Mo_{th} y Mo_{oct} en la zona de reducción de alta temperatura, se realizó la deconvolución o descomposición de los termogramas, de la siguiente manera: el pico de reducción de alta temperatura fue descompuesto en dos curvas utilizando funciones de tipo Gauss-Lorentz con ayuda de un software para el ajuste de multipicos (Origin 6.0). Ambas curvas fueron asociadas a los dos procesos de reducción descritos anteriormente (sección 4.1):

- 1) La segunda reducción de las especies Mo_{oct} ($\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0)
- 2) La reducción de las especies Mo_{th} ($\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$).

El proceso de reducción principal, $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$, se refirió a una T_{max} de 700 °C, debido a que esta fue la temperatura de reducción de las especies Mo_{th} en el catalizador de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ de menor carga, Mo6 (catalizador con mayor predominancia de especies Mo_{th}).

La **Figura 4.5** muestra la descomposición de los termogramas de los catalizadores Mo20 lavados con las diferentes soluciones amoniacaes, en donde se observan las curvas correspondientes a los procesos de reducción descritos anteriormente. Por medio del área bajo la curva, equivalente al consumo de H_2 en el sistema, se determinaron las relaciones de las especies de Mo, $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$.

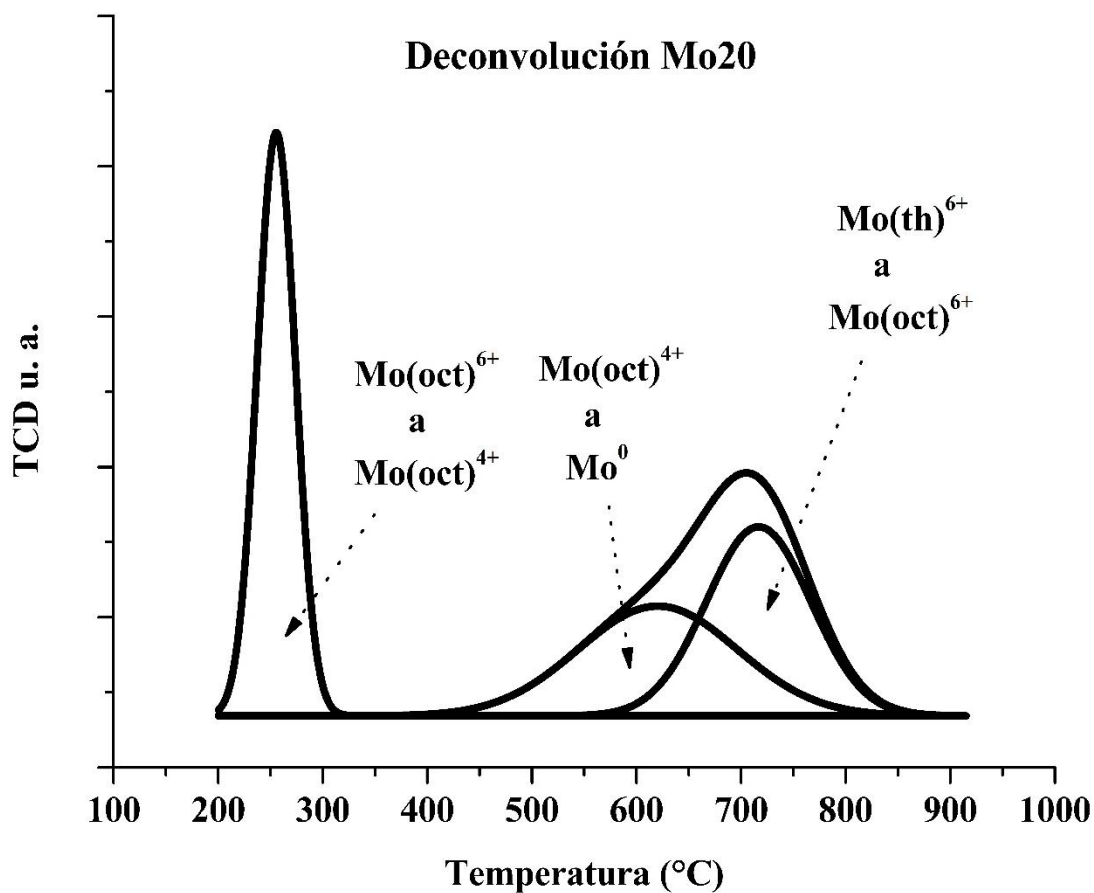


Figura 4.5 Descomposición de los termogramas de los catalizadores Mo20 sin lavar y lavados con soluciones amoniacales

La **Figura 4.6** muestra los termogramas del catalizador Mo20 y de los catalizadores lavados con las diferentes soluciones amoniacales a diferentes tiempos (24 y 48 h). Todos los termogramas mostrados presentan dos zonas de reducción: la zona de reducción de baja temperatura que corresponde al proceso de reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ y la zona de alta temperatura que corresponde a los procesos de reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

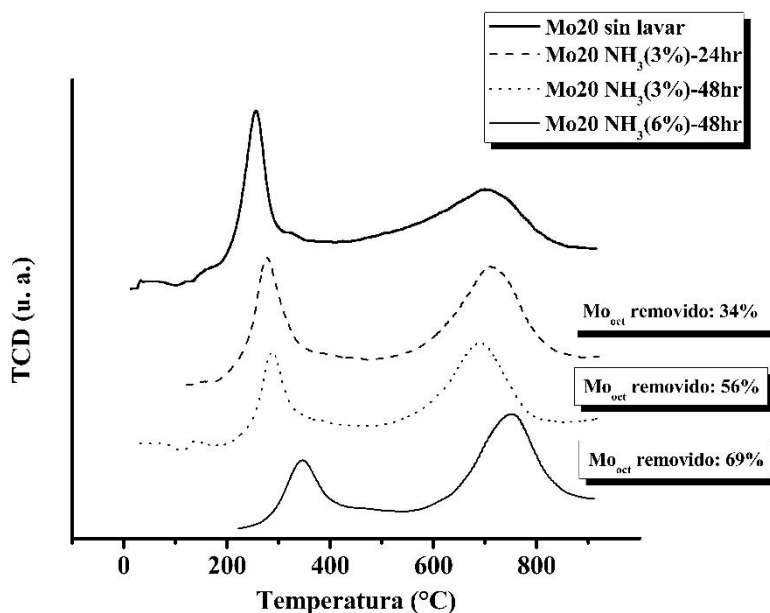


Figura 4.6 Remoción de especies Mo_{oct} por medio de lavados con soluciones amoniacales

En la **Figura 4.6** puede observarse que las especies correspondientes a la reducción de las especies Mo_{oct}^{6+} a Mo_{oct}^{4+} , disminuyen con los lavados de las soluciones amoniacales. Se aprecia que la remoción de las especies Mo_{oct} se incrementa cuando el tiempo de contacto de la solución amoniacal y el catalizador Mo20 fue mayor y de la misma manera cuando la concentración de la solución amoniacal fue mayor, logrando remover hasta el 69 % de las especies Mo_{oct} cuando el catalizador Mo20 fue puesto en contacto con la solución amoniacal al 6 % (v/v) por 48 h. La curva correspondiente a los procesos de reducción de alta temperatura, Mo_{oct}^{4+} a Mo^0 y Mo_{th}^{6+} a Mo_{th}^{4+} , de los catalizadores lavados, disminuye en una pequeña proporción respecto al catalizador Mo20 sin lavar. Los resultados anteriores mostraron la susceptibilidad de las especies de Mo_{oct} al proceso de lixiviación respecto a las especies Mo_{th} .

En la **Tabla 4.4** se muestra la relación Mo_{oct} / Mo_{th} de los catalizadores, así como también, el porcentaje de Mo lixiviado después de los lavados con las soluciones amoniacales. Se aprecia que el catalizador Mo20 tiene una mayor proporción de especies Mo_{oct} , 59 % mayor,

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

respecto a las especies Mo_{th} . La relación $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$ disminuye con el tiempo de lavado y la concentración de la solución amoniacal, lo cual indica la mayor predominancia de las especies Mo_{th} en la superficie catalítica después del proceso de remoción de las especies Mo_{oct} . Se observa, además, el aumento del Mo lixiviado en los catalizadores lavados, debido a la pérdida de Mo superficial.

Tabla 4.4 Relación de especies de Mo en catalizadores lavados

Catalizador Mo20	$\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$	Porcentaje de Mo lixiviado
no lavado	0.59	0.00
lavado con NH_3 3% x 24 h	0.55	5.72
lavado con NH_3 3% x 48 h	0.36	38.45
lavado con NH_3 6% x 48 h	0.33	44.37

4.3 Modificación del método de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.3.1 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados a diferente pH: 2 y 7

En esta sección experimental se comparó la actividad catalítica de ODS de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados con soluciones impregnantes con diferente valor de pH. Se prepararon catalizadores a $\text{pH} = 7$ y 2 . Los catalizadores fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.3.1 y fueron etiquetados como Mo5N y Mo5A, donde el número corresponde al contenido de Mo (5 %), la letra N a $\text{pH} = 7$ y la letra A a $\text{pH} = 2$.

La **Figura 4.7** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Mo5N y Mo5A. Los termogramas mostraron algunas diferencias entre sí, sugiriendo que existen cambios superficiales y/o estructurales cuando los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados con soluciones impregnantes con distinto valor de pH. El termograma de Mo5N presentó las zonas características de los perfiles de TPR de los catalizadores soportados de Mo. El pico

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

de reducción de baja temperatura con una T_{\max} de 250 °C corresponde a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$, el pico de alta temperatura con una T_{\max} de 640 °C corresponde a las reducciones de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$.

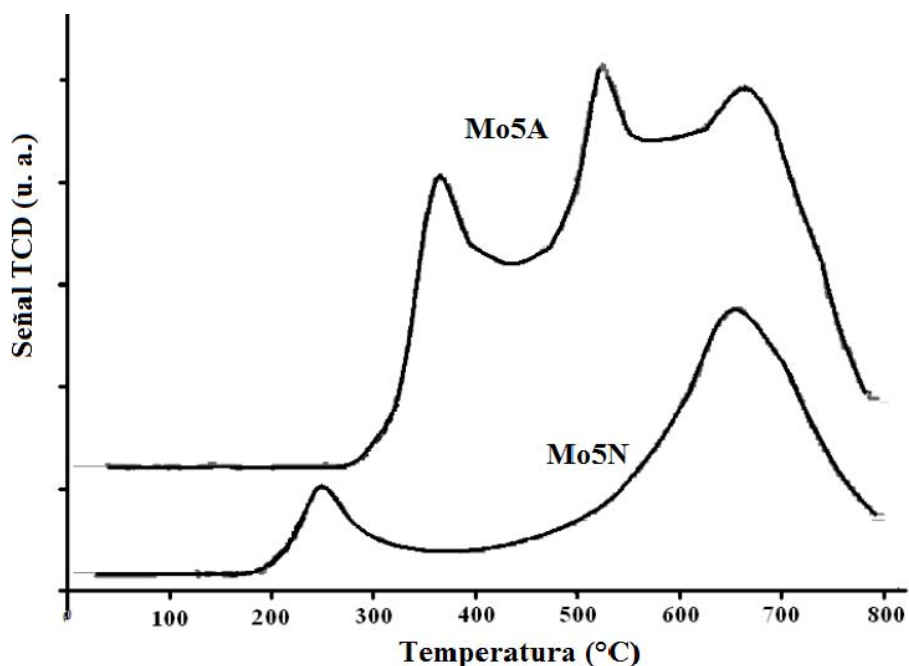


Figura 4.7 Perfiles de TPR de los catalizadores Mo5N y Mo5A

El termograma del catalizador Mo5A mostró mayor intensidad del pico de alta temperatura, a aproximadamente 670 °C, respecto al perfil de TPR de Mo5N; también se observó la ausencia del pico de reducción de baja temperatura, a la misma T_{\max} del catalizador Mo5N a 250 °C; además, se observaron dos nuevos picos a T_{\max} de 370 y 570 °C. De los termogramas mostrados puede inferirse que la reducción de las especies Mo_{oct} (especies dispersas de tipo polimérico) en el catalizador Mo5A, se llevó a cabo a una mayor temperatura respecto a la reducción de las mismas especies en el catalizador Mo5N, debido a la mayor interacción soporte-fase activa en el catalizador preparado en medio ácido. El pico de reducción de alta temperatura de Mo5A presentó una mayor amplitud en la curva, confirmando la mayor interacción de las especies de Mo con el soporte. Los resultados anteriores de TPR

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

concuerdan con aquellos que reportan el efecto del pH de la solución de impregnación en la preparación de catalizadores soportados de Mo (López-Cordero y col., 2000).

Adicionalmente, el perfil de TPR de Mo5A exhibió un pico a 570 °C (el cual no fue detectado para Mo5N), y que es atribuido a la reducción de cristalitas o especies másicas de MoO₃. La reducción de las especies Mo_{oct} como polimolibdatos tuvo un mayor consumo de H₂ (consumo de H₂ del pico a 370 °C) respecto al consumo de H₂ de las mismas especies en Mo5N (consumo de H₂ del pico a 250 °C). Lo anterior permitió inferir que la dispersión de Mo en el catalizador Mo5A fue menor respecto al catalizador Mo5N.

En la **Tabla 4.5** se muestra la relación Mo_{oct}/ Mo_{th} para Mo5A y Mo5N. La relación Mo_{oct}/ Mo_{th} indicó que el contenido de las especies Mo_{oct} fue mayor en el catalizador Mo5A respecto al catalizador Mo5N; sin embargo, como se mostró en la **Figura 4.7**, las especies Mo_{oct} tienen una mayor interacción con el soporte en el catalizador Mo5A, debido a que la T_{max} de estas especies fue mayor respecto a la T_{max} de las especies Mo_{oct} en el catalizador Mo5N. Además, se muestra el análisis elemental SEM-EDX de los catalizadores Mo5A y Mo5N antes y después de la reacción de ODS.

Tabla 4.5 Análisis elemental SEM-EDX y resultados cuantitativos de TPR de los catalizadores Mo5A y MoN

Catalizador	Mo (%)
Mo5A	3.9
Mo5A desp. rx.	2.9
Mo5N	5.6
Mo5N desp. rx.	3.5

La **Figura 4.8** muestra los resultados de producción a DBTO₂ de los catalizadores preparados con soluciones impregnantes de pH = 2 y 7. Se puede apreciar que la producción a DBTO₂ fue aproximadamente 10 % mayor con el catalizador Mo5A en comparación con Mo5N, lo cual indicó que la preparación de los catalizadores de Mo en condiciones acidas favoreció la

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

actividad catalítica ODS. Se muestra, además, la producción a DBTO_2 de los catalizadores reducidos, Mo5Ar y Mo5Nr. Se observó que el catalizador Mo5Ar presentó mayor producción a DBTO_2 respecto a Mo5Nr (75 y 57 % de producción a sulfona para Mo5Ar y Mo5Nr, respectivamente). Al comparar el rendimiento de los catalizadores calcinados y reducidos, se observó que la producción a sulfona de los catalizadores reducidos, Mo5Nr y Mo5Ar, fue mayor que la producción a sulfona de los correspondientes catalizadores calcinados, debido a la mayor interacción soporte-fase activa generada en el proceso de reducción o a la generación de especies de Mo más activas.

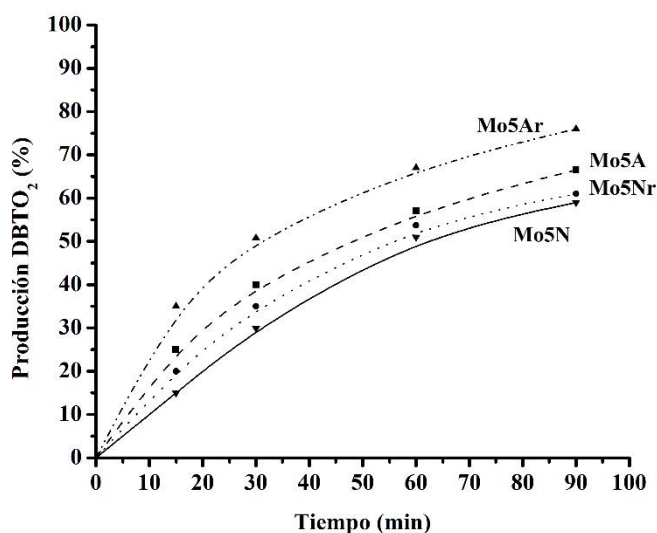


Figura 4.8 Producción a DBTO_2 de catalizadores calcinados y reducidos de Mo5A y Mo5N

En la **Tabla 4.5** se observa que el catalizador Mo5A presentó el menor porcentaje de Mo lixiviado (26 %) respecto al catalizador Mo5N (38 %). Como se ha discutido anteriormente y de acuerdo a los resultados mostrados, el catalizador preparado con la solución impregnante de $\text{pH} = 2$ presentó una mayor interacción fase activa-soporte, lo cual favoreció la actividad catalítica de ODS. Así también, la mayor interacción fase activa-soporte inhibió la lixiviación de las especies de Mo del catalizador Mo5A en comparación con el catalizador Mo5N.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

En la **Figura 4.9** se muestra la producción a sulfonas de 4-MDBT y 4,6-DMDBT, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, utilizando los catalizadores calcinados y reducidos, en donde se observaron resultados similares a los anteriores (**Figura 4.8**), ya que el catalizador preparado en medio ácido, Mo5A, presentó la mayor producción a sulfonas, respecto a Mo5N, así como también, la mayor eficiencia de los catalizadores Mo5Ar y Mo5Nr en comparación con sus correspondientes calcinados.

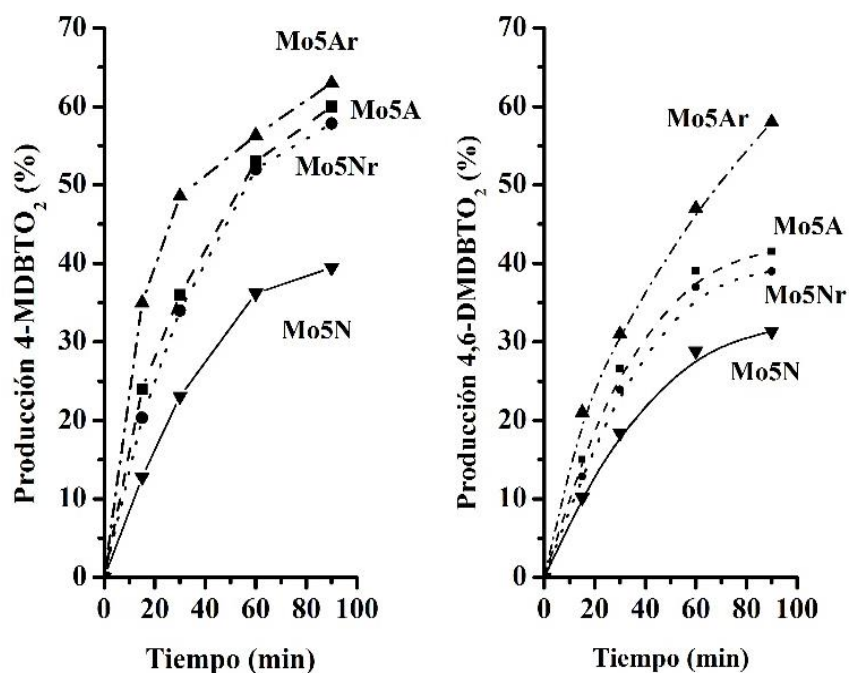


Figura 4.9 Producción a 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ utilizando catalizadores calcinados y reducidos de Mo5A y Mo5N

Los resultados anteriores indicaron que la preparación de los catalizadores de Mo utilizando soluciones impregnantes ácidas promovió la actividad catalítica de ODS. Adicionalmente, se favoreció la interacción soporte-fase activa, inhibiendo parcialmente la lixiviación de las especies de Mo; sin embargo, los resultados mostrados sugirieron la presencia de cristalitas de MoO₃ en la superficie del catalizador preparado en medio ácido.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.10** muestra la producción a DBTsO₂ utilizando el catalizador más activo, Mo5Ar. La producción a DBT-sulfona fue seguida de la producción a 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, lo cual es característico de un proceso heterogéneo de ODS, como se ha comentado anteriormente. La mayor actividad de este catalizador, Mo5Ar, fue debida a la generación de especies más activas (Mo_{th}) con el proceso de reducción o a la menor cantidad de Mo lixiviado en el catalizador como resultado de la mayor interacción fase activa-soporte.

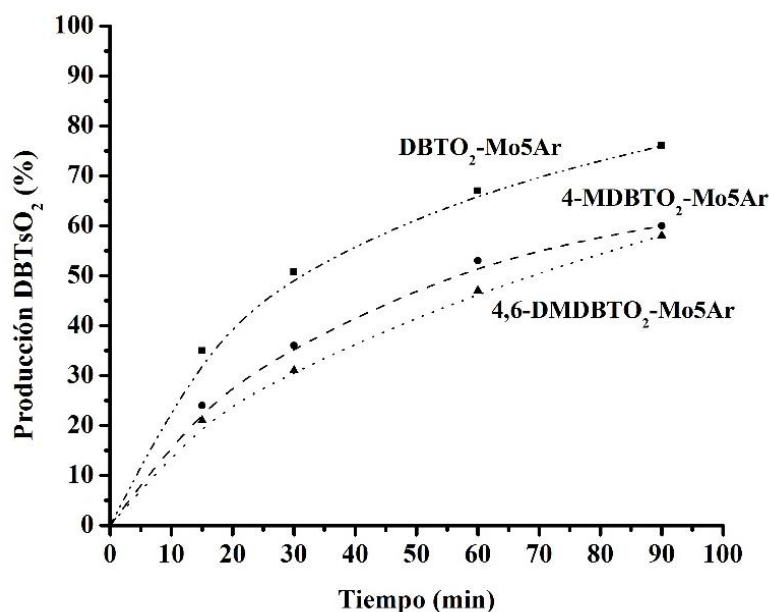


Figura 4.10 Producción a DBTsO₂ con Mo5Ar

Finalmente, en la **Tabla 4.6** se muestran las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores calcinados y reducidos de Mo5A y Mo5N. Para Mo5N, la k_{DBT} fue 44 y 58 % mayor respecto a la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$. Para Mo5A, la k_{DBT} fue 15 y 39 % mayor respecto a la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$. Para Mo5Nr, la k_{DBT} fue mayor en 98 y 99 % respecto a la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$. Para Mo5Ar, la k_{DBT} fue 99 y 99 % mayor respecto a la $k_{4\text{-MDBT}}$ y $k_{4,6\text{-DMDBT}}$. Las constantes de velocidad de pseudo primer orden indicaron que la actividad de los catalizadores de Mo reducidos fue 90 % mayor que la actividad de los catalizadores calcinados de Mo.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.6 Constantes de velocidad de pseudo primer orden para los catalizadores calcinados y reducidos de Mo5N y Mo5A

Catalizador	k (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo5N	0.0115	0.0064	0.0048
Mo5A	0.0132	0.0112	0.0081
Mo5Nr	0.837	0.0129	0.007
Mo5Ar	1.0065	0.0113	0.0104

4.3.2 Catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ preparados con γ -Al₂O₃ y Al-O(OH) como precursor de Al₂O₃

En esta serie de experimentos se comparó con la actividad catalítica de catalizadores soportados de Mo utilizando polvos de γ -Al₂O₃ y Al-O(OH) (como precursor de Al₂O₃) como soportes catalíticos. Ambos catalizadores fueron preparados con un contenido del 5 % (m/m) de Mo. Los catalizadores fueron etiquetados como Mo5Al (pH = 2) y Mo5bh (pH = 7), Al = γ -Al₂O₃ y bh = pseudo-bohemita.

La **Figura 4.11** muestra los perfiles TPR de los catalizadores Mo5Al y Mo5bh. Se observaron los dos picos de reducción característicos de los catalizadores soportados de Mo. La zona de baja temperatura corresponde a la reducción de las especies Mo_{oct}⁶⁺ a Mo_{oct}⁴⁺ y la zona de alta temperatura corresponde a las reducciones de las especies Mo_{oct}⁴⁺ a Mo⁰ y Mo_{th}⁶⁺ a Mo_{th}⁴⁺. Sin embargo, puede ser apreciado que las T_{max} correspondientes al catalizador Mo5bh son mayores a las T_{max} del catalizador Mo5Al; lo cual es debido a la mayor interacción de las especies de Mo con el soporte en el catalizador Mo5bh, a causa de la mayor interacción del Mo con los átomos de Al en el proceso de formación de la Al₂O₃. Puede ser observado, además, que el catalizador Mo5bh presentó un pico de reducción de baja temperatura, correspondiente a la presencia de especies Mo_{oct}, de mayor intensidad respecto a Mo5Al. La relación de especies de Mo, Mo_{oct}/ Mo_{th}, de los catalizadores Mo5Al (0.13) y Mo5bh (0.36),

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

determinadas con el procedimiento descrito en la sección 4.2, indicó que la cantidad de especies Mo_{oct} en Mo5bh fue 3 veces mayor que en el catalizador Mo5Al.

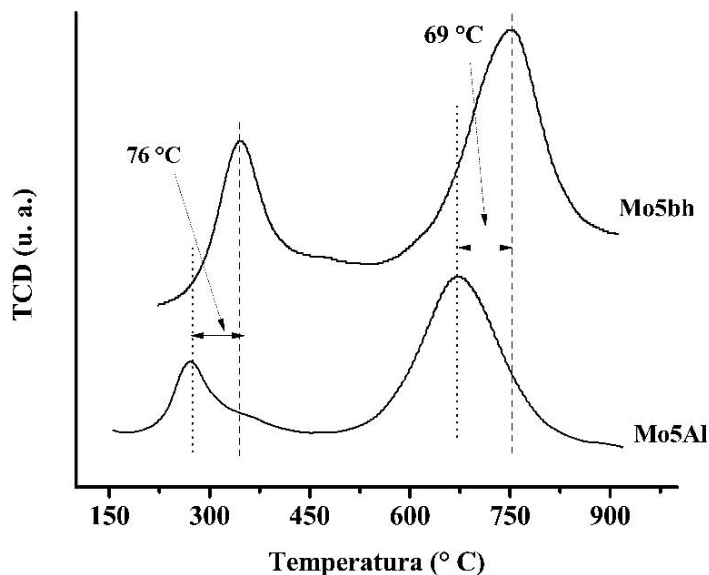


Figura 4.11 Perfiles de TPR de Mo5bh y Mo5Al

En la **Figura 4.12** se muestra la producción a DBT-sulfona de los catalizadores Mo5Al y Mo5bh. Se observa que la mayor producción a DBTO_2 se presentó con el catalizador de Mo soportado en Al_2O_3 . Mo5Al presentó 23 % mayor producción a DBTO_2 respecto Mo5bh (67 % y 44 % de producción a DBTO_2 , respectivamente). Los resultados de la sección 4.3.1 mostraron que los catalizadores preparados a $\text{pH} = 2$ fueron más activos respecto a los preparados a $\text{pH} = 7$, debido a la mayor interacción de las especies de Mo con el soporte. Sin embargo, los termogramas de TPR de la **Figura 4.11** y los resultados de producción a DBTO_2 mostrados en la **Figura 4.12** indican que la mayor interacción de las especies de Mo con el soporte en el catalizador preparado en Al-O(OH) no promovió la actividad catalítica de ODS; lo cual puede ser explicado debido a la inserción de átomos de Mo en la red de la Al_2O_3 , a causa del proceso de formación de la Al_2O_3 simultáneamente con la distribución del Mo en el proceso de calcinación a $600\text{ }^\circ\text{C}$, y a la mayor formación de especies Mo_{oct} .

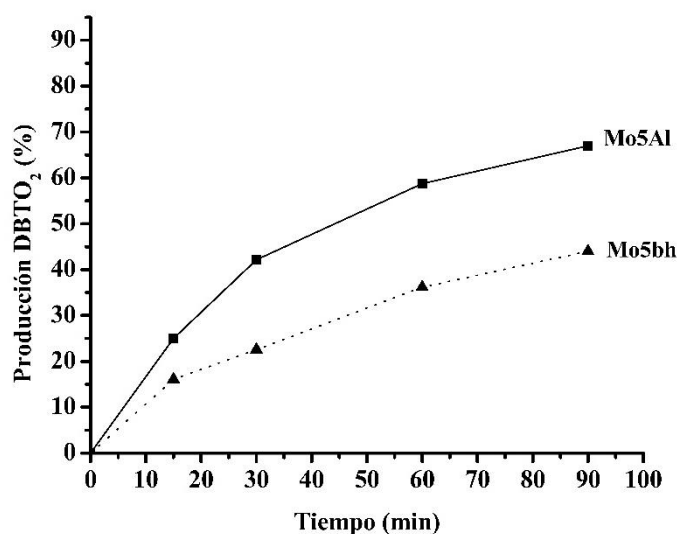


Figura 4.12 Producción a DBTO₂ de catalizadores Mo5Al y Mo5bh

4.4 Determinación de especies de Mo en solución

En este apartado se comparó la actividad catalítica de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ calcinados y no calcinados con la finalidad de determinar/cuantificar la contribución de la catálisis en fase homogénea en el proceso de ODS. Como se describió en la sección 3.1.4, se prepararon dos grupos de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃, uno conformado por catalizadores calcinados y otro conformado por catalizadores no calcinados, con 5 y 12 % (m/m) de Mo como cargas superficiales de Mo. La **Tabla 4.7** muestra los contenidos nominales de Mo de los catalizadores calcinados y no calcinados, en donde se observa que los contenidos nominales son muy cercanos a los teóricos. Los mapeos elementales (no mostrados) indicaron una adecuada distribución de las especies de Mo en el soporte.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.7 Resultados SEM-EDX de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados y no calcinados

Catalizador	Mo (%) antes rx ODS	Mo (%) después rx ODS
Mo12c	12.3	10.6
Mo12sc	12.1	8.2
Mo5c	5.2	4.8
Mo5sc	5.1	4.0

En la **Figura 4.13** se muestra la producción a DBTO_2 de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados y no calcinados. Puede ser observado que la producción a DBTO_2 del catalizador calcinado con la mayor carga de Mo, Mo12c, fue mayor que la del catalizador Mo5c; debido a que Mo12c tuvo un contenido de Mo cercano a la monocapa teórica de Mo y, por lo tanto, promovió la mayor actividad catalítica.

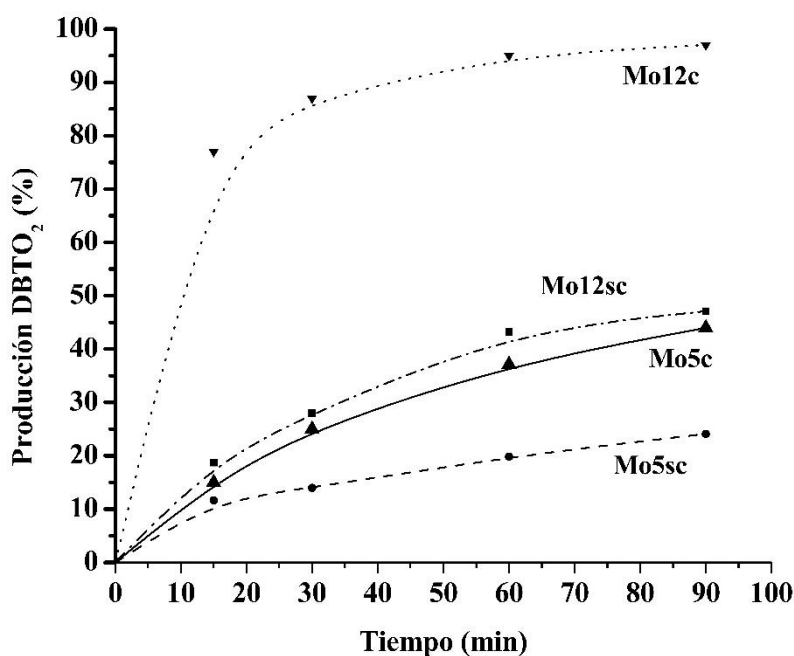


Figura 4.13 Producción a DBTO_2 de catalizadores calcinados y no calcinados de Mo5 y Mo12

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Al comparar la producción a sulfona de los catalizadores calcinados y no calcinados de la **Figura 4.13**, se observa que los catalizadores calcinados presentaron mayor rendimiento que los catalizadores no calcinados. La mayor actividad catalítica de los catalizadores calcinados respecto a los no calcinados, fue debido a la mayor interacción fase activa-soporte que presentan los catalizadores calcinados, ya que el proceso de calcinación promueve la interacción y formación de enlaces superficiales entre la fase activa y el soporte. Adicionalmente, en la **Tabla 4.7**, los resultados de SEM-EDX de los catalizadores calcinados y no calcinados antes y después del proceso de ODS, indicaron que los catalizadores no calcinados presentaron la mayor cantidad de Mo lixiviado, debido a la menor interacción de las especies de Mo con el soporte. La **Tabla 4.8** muestra las constantes de rapidez de los catalizadores calcinados y no calcinados.

Tabla 4.8 Constantes de rapidez de pseudo primer orden de las pruebas de actividad para determinar la contribución de las especies lixiviadas de Mo

Catalizador	k (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
HMA / MeCN	0.0039	0.0048	0.0055
MoO ₃ / MeCN	0.0023	0.0024	0.0025
Mo12sc	0.0081	0.0069	0.0059
Mo5sc	0.0035	0.0028	0.0019
Mo12c	0.0451	0.0364	0.0222
Mo5c	0.0071	0.0037	0.0016
Al ₂ O ₃	0.0019	0.0014	0.0012
Sin catalizador	0.002	0.002	0.0014

Las constantes de rapidez mostradas (**Tabla 4.8**), indicaron que el catalizador Mo12c fue 6 veces (u 84 %) más activo que el catalizador Mo5c, la actividad catalítica del catalizador

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Mo5c fue 2 veces (o 50%) mayor que la actividad catalítica de Mo5sc y la actividad catalítica del catalizador Mo12c fue 6 veces (u 82 %) mayor que la actividad catalítica de Mo12sc. Con base en lo mencionado anteriormente y en lo discutido en secciones anteriores, se corroboró que las especies fuertemente ancladas al soporte y particularmente las especies Mo_{th} , son las responsables la actividad catalítica de ODS.

Con el propósito de evaluar la contribución de las especies lixiviadas de Mo en el proceso de ODS, se realizaron pruebas de actividad de ODS utilizando HMA y MoO_3 como catalizadores homogéneos disueltos en MeCN (disolvente de reacción utilizado para las pruebas de evaluación catalítica) y algunas otras pruebas de referencia. La **Figura 4.14** muestra la producción a $DBTO_2$ con HMA y MoO_3 , como catalizadores homogéneos; se muestra, además, la producción a $DBTO_2$ de las pruebas de evaluación catalítica de ODS sin catalizador y con Al_2O_3 como referencia.

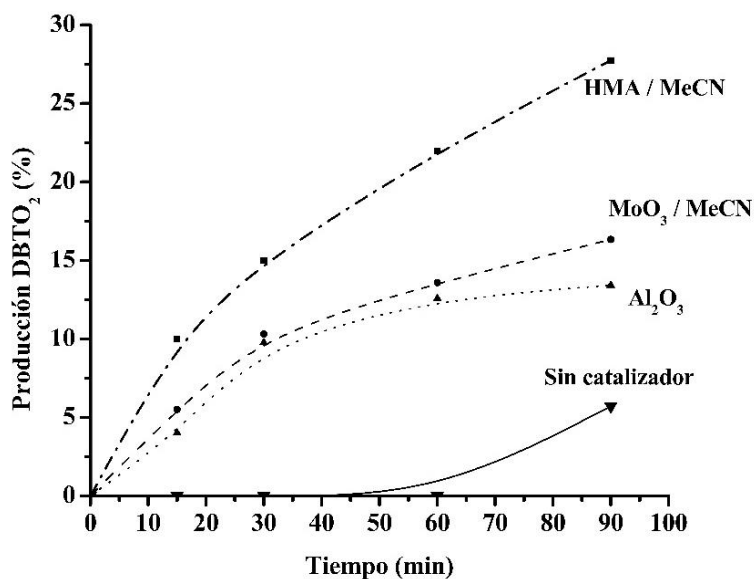


Figura 4.14 Producción a $DBTO_2$ de catalizadores homogéneos y muestras de referencia

Puede ser observado que la producción a $DBTO_2$ sin catalizador no fue significativa, ya que fue aproximadamente del 5 %. Cuando se utilizó el soporte de Al_2O_3 como catalizador se obtuvo una producción a $DBTO_2$ del 12 %. Cuando fue utilizado MoO_3 y HMA como

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

catalizadores homogéneos, se observó el orden de reactividad de una reacción en fase homogénea de ODS (4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT), sin embargo, en la **Figura 4.14** solo se mostró la producción a DBT-sulfona para los catalizadores homogéneos, con la finalidad de comparar los valores de producción a DBTO₂ de la muestra sólida (Al₂O₃). La producción a DBTO₂ con MoO₃ fue del 16 %, mientras que la producción a DBT-sulfona fue del 27 % cuando HMA fue utilizado.

Debido a que la producción a DBTO₂ fue mayor cuando se utilizó HMA como catalizador homogéneo respecto a MoO₃, se realizaron pruebas de evaluación catalítica utilizando diferentes cantidades de HMA para determinar el incremento de la actividad catalítica en fase homogénea con el aumento de las especies de Mo en solución. Las pruebas de actividad con HMA fueron realizadas utilizando 10, 20 y 32 mg de HMA, con la finalidad de tener cantidades similares de especies de Mo en solución respecto a la cantidad de especies lixiviadas de Mo en una prueba catalítica de ODS con MoO_x/Al₂O₃ (ver **Tabla 4.1**). Es decir, la máxima cantidad lixiviada de Mo en catalizadores soportados fue hasta de ~ 20 %, entonces, aproximadamente 20 mg o menos se encuentran en la solución de reacción; de esta manera, los resultados de las pruebas de actividad con los catalizadores homogéneos pudieron ser comparables con las pruebas de actividad con catalizadores soportados.

La **Figura 4.15** muestra la producción a DBTsO₂ de las pruebas de evaluación catalítica con diferentes cantidades de HMA como catalizador homogéneo. Se observó el siguiente orden de reactividad para las tres pruebas de actividad realizadas: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, lo cual demuestra el proceso de catálisis en fase homogénea de ODS con HMA, obteniendo el 33 % de producción a 4,6 -DMDBTO₂ cuando se utilizó la mayor cantidad de HMA (33 mg).

Lo comentado anteriormente muestra que la contribución de las especies de Mo en solución (catálisis en fase homogénea de ODS) fue significativa en el proceso de ODS, sin embargo, la contribución de la catálisis en fase homogénea es menor cuando se utilizan catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ de baja carga.

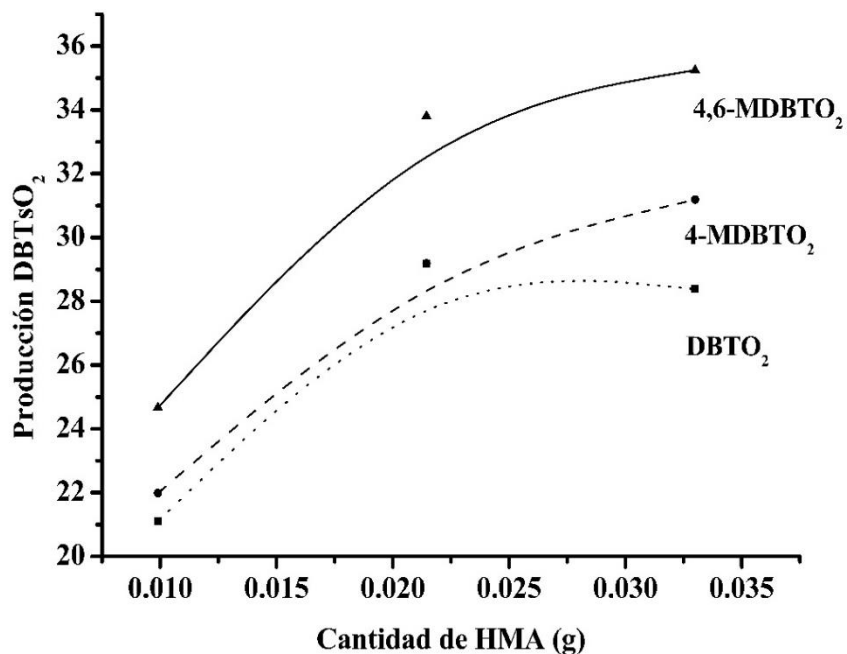


Figura 4.15 Producción a DBTsO₂ con HMA como catalizador homogéneo

Con la finalidad de determinar de manera más precisa las especies lixiviadas de Mo de los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃, se realizaron caracterizaciones UV-vis de diferentes soluciones. La **Figura 4.16** muestra los espectros UV-vis de muestras de referencia que corresponden a MeCN, HMA disuelto en H₂O (HMA/H₂O), MoO₃ disuelto en H₂O (MoO₃/H₂O), HMA disuelto en MeCN (HMA/MeCN) y de una solución de reacción después de un ciclo catalítico de ODS (DM DRx).

Los espectros UV-vis de las diferentes muestras presentaron tres bandas distintivas de las especies de Mo en solución aproximadamente en 210, 230 – 240 y 285 nm. De acuerdo con el equilibrio acuoso de las soluciones de Mo, el anión paramolibdato, Mo₇O₂₄⁶⁻, es estable a valores de pH < 6, encontrándose los átomos de Mo en un ambiente octaédrico; el anión molibdato, MoO₄²⁻, es estable a valores de pH > 6 y encontrándose los átomos de Mo en un ambiente tetraédrico (**Jezirowski y col., 1979**). Las especies MoO₄²⁻ absorben a 230 – 240

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

nm, mientras que la banda adicional cerca de 290 nm corresponde al ion paramolibdato. Los resultados anteriores indicaron que las especies de Mo fueron solubilizadas en el medio de reacción y por lo tanto pueden contribuir en el proceso de ODS, además, fue mostrado que la contribución de las especies de Mo en solución fue función de la cantidad de especies lixiviadas de Mo.

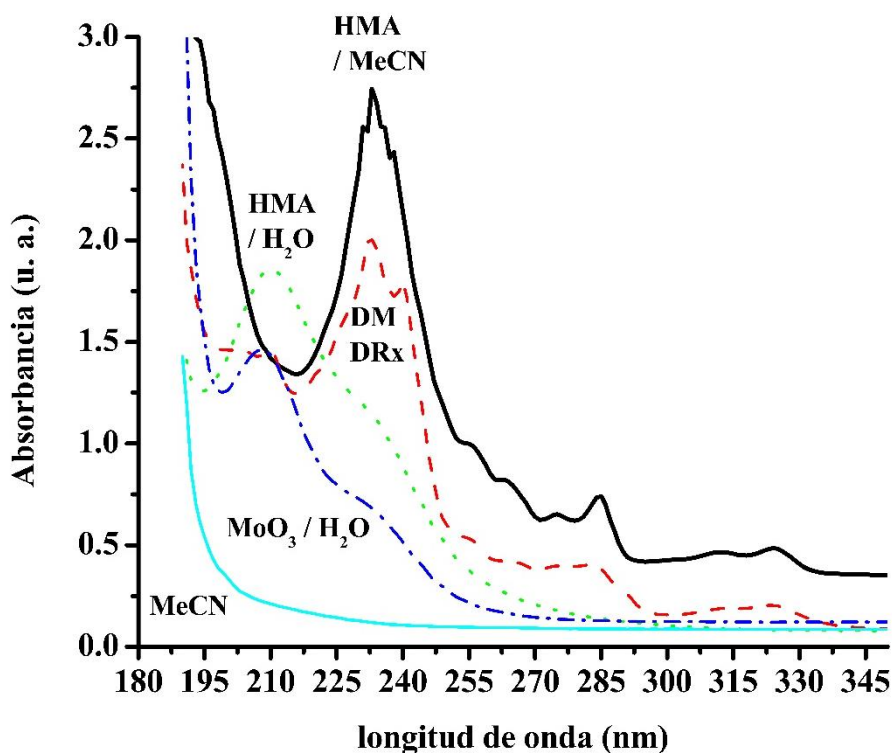


Figura 4.16 Espectros UV-vis de: HMA disuelto en agua destilada (HMA / H₂O) o en acetonitrilo (HMA / MeCN), MoO₃ disuelto en agua destilada (MoO₃ / H₂O) y diesel modelo después del proceso ODS utilizando H₂O₂ como oxidante (DM DRx)

En un estudio complementario a este trabajo, [Cedeño y col., 2014](#) mostraron la producción a DBTsO₂ de catalizadores MoO₃/Al₂O₃ en un proceso continuo de ODS. En la **Figura 4.17** se muestra la producción a DBTsO₂ de dos catalizadores de Mo, uno de bajo contenido de Mo (5 %) y otro de alto contenido metálico (12 %), en función del tiempo de operación. Las

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

líneas con círculos negros muestran la producción a DBTO_2 y las líneas con cuadros grises muestran la producción a $4,6\text{-DMDBTO}_2$ de los catalizadores.

La conversión inicial a DBTO_2 para Mo12 fue de 47 % y para Mo5 fue de 25 %, ambos catalizadores alcanzaron la misma conversión final ($\sim 10\%$) en 20 h de operación. La misma tendencia fue observada para la conversión de los demás compuestos de azufre (4-MDBTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$). Se indicó que las especies Mo_{oct} fueron fácilmente removidas debido a la débil interacción Mo-soporte, y, por lo tanto, las especies Mo_{th} ancladas fuertemente al soporte, fueron las responsables de la actividad catalítica de ODS, obteniéndose así, con el transcurso del tiempo de operación, valores similares de conversión para ambos catalizadores.

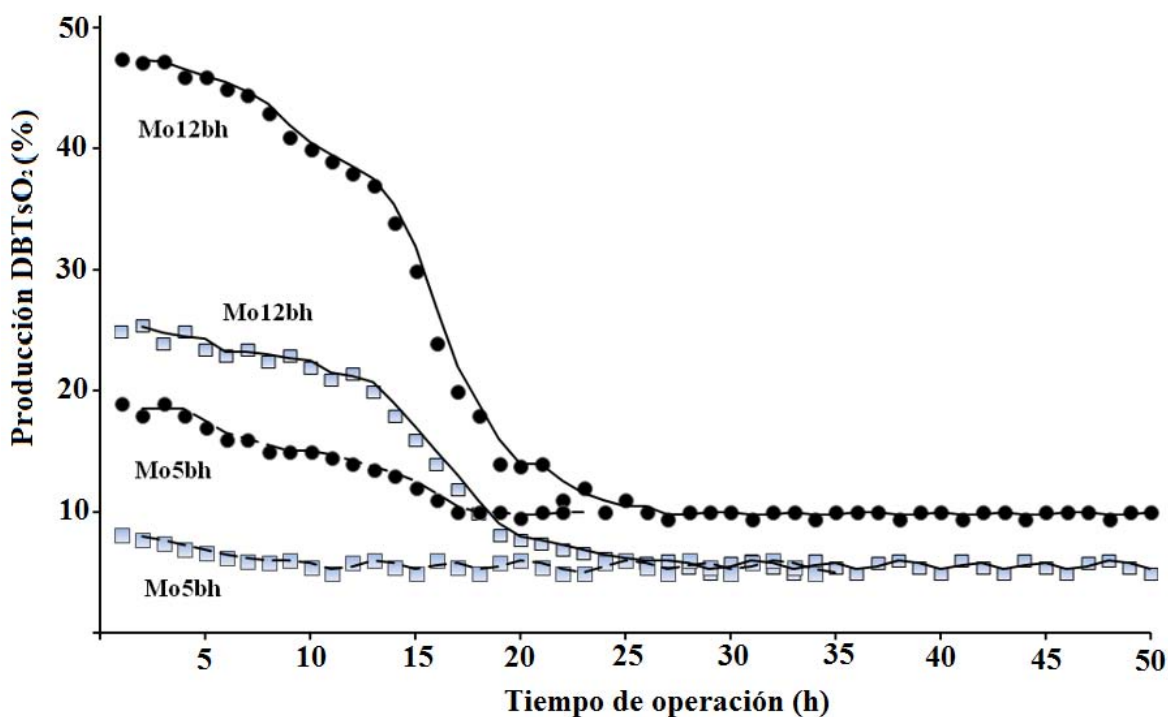


Figura 4.17 Producción a DBTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$ de catalizadores Mo5 y Mo12,

Cedeño y col., 2014

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Los resultados mostrados en esta sección, permitieron confirmar que la actividad catalítica heterogénea de ODS fue debida principalmente a las especies de Mo fuertemente ancladas al soporte, no obstante, la actividad catalítica total en el proceso de ODS fue contribución de la actividad catalítica heterogénea y en fase homogénea. Sin embargo, se determinó que la contribución de la catálisis en fase homogénea en el proceso de ODS no fue significativa cuando se utilizaron catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con bajo contenido metálico; y siendo, por lo tanto, importante la contribución de la catálisis en fase homogénea cuando se utilizaron catalizadores con alto contenido metálico. En este sentido, se observó que la actividad de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alto contenido metálico disminuyó y se igualó con la actividad catalítica de catalizadores de Mo con bajo contenido metálico, debido a la lixiviación de las especies de Mo débilmente ancladas al soporte (particularmente las especies Mo_{oct}).

4.5 Cuantificación de la actividad catalítica de las especies lixiviadas de Mo

4.5.1 Catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Con la finalidad de determinar de manera cuantitativa la contribución de las especies lixiviadas de Mo en el proceso de ODS, y, además, para facilitar el manejo de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes y después la reacción catalítica de ODS, se prepararon catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte catalítico. Los contenidos metálicos de Mo fueron valores de densidad superficial menores, cercanos y mayores a la monocapa teórica de Mo, cuyos valores fueron similares a los de los catalizadores preparados en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores fueron etiquetados de acuerdo a su contenido metálico y con la letra p (indicando que el catalizador fue preparado con pellets), como se muestra en la **Tabla 4.9**. Se observa que el contenido de Mo disminuyó considerablemente después de la reacción de ODS; aumentando, por lo tanto, la cantidad de Mo lixiviado en el sistema de reacción.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.9 Contenidos de Mo en catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets

Catalizador	Contenido nominal de Mo (%)	Contenido de Mo después de ODS (%)	Cantidad de Mo lixiviado (%)
Mo6-p	6	5	11
Mo10-p	9	8	17
Mo15-p	14	9	22
Mo18-p	18	14	35

La **Figura 4.18** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets. Los perfiles de TPR son similares a los perfiles de TPR de los catalizadores soportados en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sección 4.1).

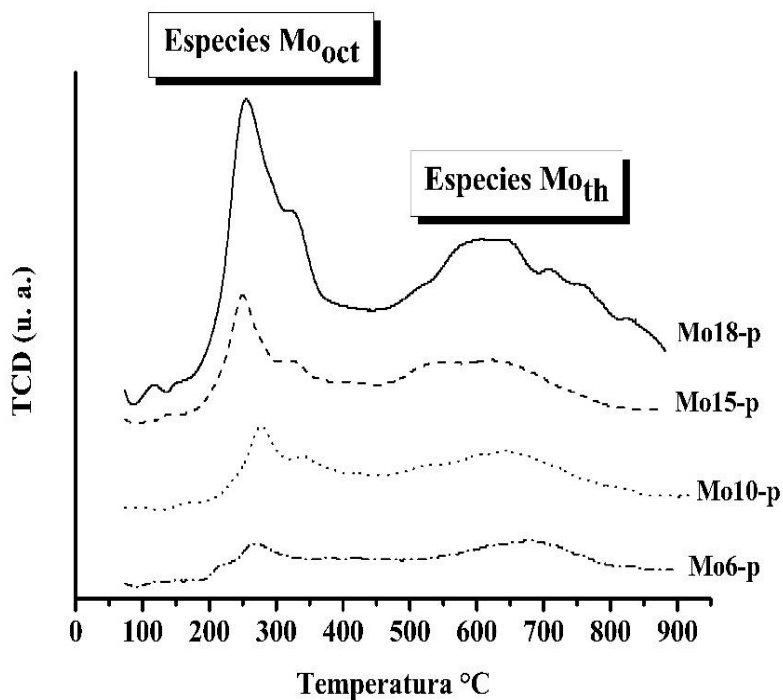


Figura 4.18 Perfiles de TPR de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Se observó la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ en la zona de baja de temperatura y la reducción en la zona de alta temperatura correspondiente a los procesos de reducción de $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$. Sin embargo, en los termogramas de los catalizadores en pellets, se observó un hombro a mayor temperatura respecto a la T_{max} del pico de reducción de baja temperatura, lo cual corresponde a especies Mo_{oct} con mayor interacción con el soporte.

Se realizó la descomposición de los termogramas en las curvas correspondientes a los procesos de reducción descritos anteriormente (sección 4.2). La **Tabla 4.10** muestra la relación $\text{Mo}_{\text{th}} / \text{Mo}_{\text{oct}}$ de los catalizadores. Las relaciones de $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$ (**Tabla 4.10**) de los catalizadores, muestran la mayor presencia de las especies Mo_{oct} respecto a las especies Mo_{th} con el incremento del contenido de Mo, ya que los valores de la relación $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$ son mayores en los catalizadores de mayor contenido metálico, y lo cual ha sido observado en las secciones anteriores.

Tabla 4.10 Relación $\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$ de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en pellets

Catalizador	$\text{Mo}_{\text{oct}} / \text{Mo}_{\text{th}}$
Mo6-p	0.27
M010-p	0.37
Mo14-p	0.39
Mo18-p	0.60

La **Figura 4.19** muestra la producción a sulfona de los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets. Puede ser apreciado que, con todos los catalizadores utilizados, independientemente del contenido de Mo, el orden de reactividad de los compuestos de azufre fue: (DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT), lo cual es característico de un proceso de catálisis heterogénea de ODS. Adicionalmente, se observó que la mayor producción a sulfonas se obtuvo con el catalizador Mo15-p, debido a que el contenido de Mo fue cercano a la monocapa teórica de Mo en Al_2O_3 .

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

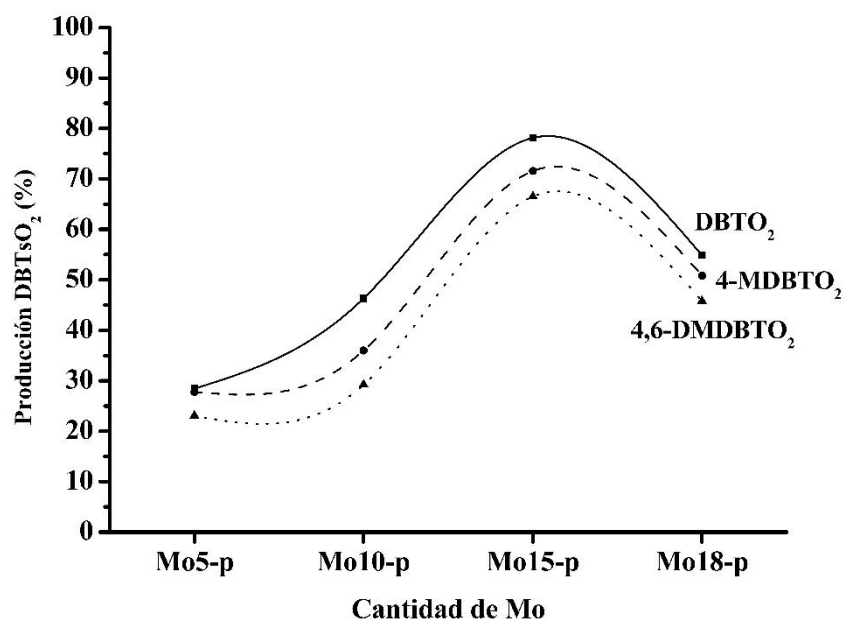


Figura 4.19 Producción de DBTsO₂ de los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ en forma de pellets

La **Tabla 4.11** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ en pellets. Como puede ser apreciado, las constantes de rapidez del catalizador Mo15-p fueron mayores a las de los demás catalizadores de Mo, por ejemplo, la k_{DBT} fue 3.7, 1.5 y 1.8 veces mayor que la k_{DBT} de Mo5-p, Mo10-p y Mo15-p, respectivamente.

Tabla 4.11 Constantes de velocidad de pseudo primer orden de catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ en pellets

Catalizador	k (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo6-p	0.0045	0.0043	0.0034
Mo10-p	0.0110	0.0093	0.0080
Mo15-p	0.0167	0.0142	0.0119
Mo18-p	0.0092	0.0082	0.0071

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

En la **Tabla 4.9** se observa que los catalizadores disminuyeron significativamente su contenido de Mo durante la reacción de ODS; sin embargo, a pesar del alto contenido de Mo lixiviado no se observó una inversión en el orden de reactividad como en el caso de los catalizadores de Mo soportados en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lo cual puede ser debido que las especies de Mo no fueron solubilizadas en el medio de reacción, tal vez a causa de un fraccionado parcial del pellet en la reacción de ODS y, por lo tanto, las especies de Mo se encontraban todavía soportadas.

4.5.2 Determinación de la actividad catalítica en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo

Como actividad complementaria a las pruebas realizadas con los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets, se realizaron pruebas para cuantificar la actividad en fase homogénea de las especies lixiviadas de Mo con el procedimiento descrito en la sección 3.1.5.2. De manera general, la metodología llevada a cabo para realizar las pruebas mencionadas consistió en:

- 1) Determinación de la actividad de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en pellets en un primer ciclo de reacción de ODS.
- 2) Filtración de la solución de reacción, para la remoción de los catalizadores sólidos.
- 3) Determinación de la actividad catalítica del filtrado de la solución de reacción (sin el catalizador sólido)
- 4) Comparación de la actividad de los catalizadores sólidos frescos y la actividad catalítica de los filtrados de las soluciones de reacción.
- 5) Determinación de la actividad catalítica de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ filtrados (usados) y comparación con la actividad catalítica de los catalizadores frescos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.20** muestra la producción a sulfonas de las soluciones de reacción filtradas (sin catalizador sólido), es decir, la producción a sulfonas de las especies de Mo en solución. Se puede apreciar el orden de reactividad en fase homogénea de las especies de azufre ($4,6\text{-DMDBT} > 4\text{-MDBT} > \text{DBT}$), lo cual fue debido a que las especies lixiviadas de Mo se solubilizaron en el medio de reacción (MeCN), como se mostró en la sección anterior.

Adicionalmente en la **Figura 4.20** se muestra como inserto la **Figura 4.19**, con la finalidad de comparar la contribución heterogénea y en fase homogénea en el proceso de ODS. Se observó que la producción a DBTsO_2 se incrementó cuando el contenido de las especies de Mo en solución fue mayor, es decir, cuando aumento la cantidad de Mo lixiviado. La producción a DBTsO_2 con el filtrado del catalizador Mo18-p fue 12, 11 y 10 % para $4,6\text{-DMDBTO}_2$, 4-MDBTO_2 y DBTO_2 , respectivamente; las producciones a sulfonas con los demás filtrados fueron menores en función de la cantidad de Mo lixiviado.

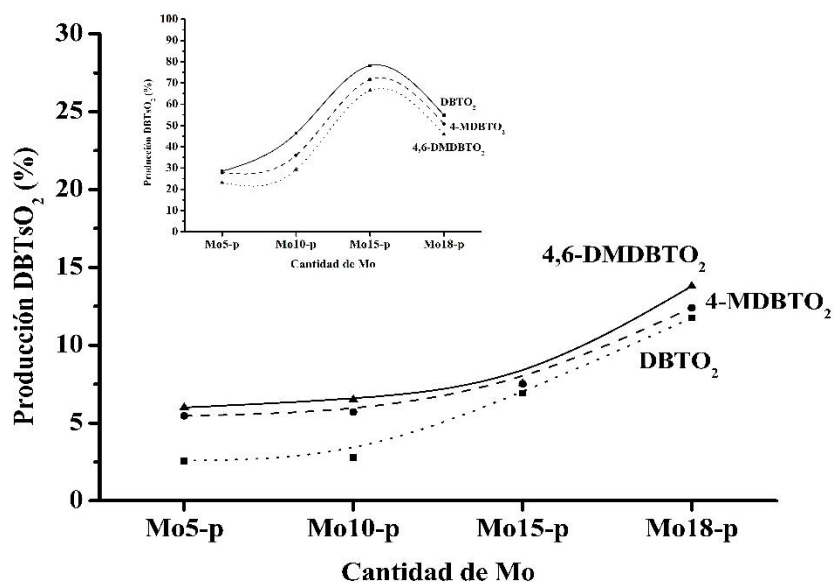


Figura 4.20 Producción a DBTsO_2 de las soluciones de reacción filtradas (sin catalizador sólido)

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Los resultados anteriores mostraron que la contribución de las especies de Mo en solución (catálisis en fase homogénea) puede alcanzar un máximo de hasta ~ 15 % de la producción total a DBTsO₂ en las pruebas de actividad con catalizadores de MoO_x/Al₂O₃, dependiendo de la cantidad de especies de Mo disueltas en el medio de reacción. Por lo tanto, pudo corroborarse que la contribución de la catálisis en fase homogénea, debido a las especies de Mo en solución, fue significativa en el proceso de ODS.

La **Figura 4.21** muestra la producción a DBTO₂ de los catalizadores usados de MoO_x/Al₂O₃ en forma de pellets, junto con la producción a DBTO₂ de los catalizadores frescos. Se puede observar que la producción a DBT-sulfona disminuyó significativamente en todos los catalizadores usados respecto a la producción a DBTO₂ de los catalizadores frescos, debido al menor contenido de Mo en los catalizadores usados. Además, puede apreciarse que los valores de producción a DBTO₂ de los catalizadores usados, parecen tender a valores similares.

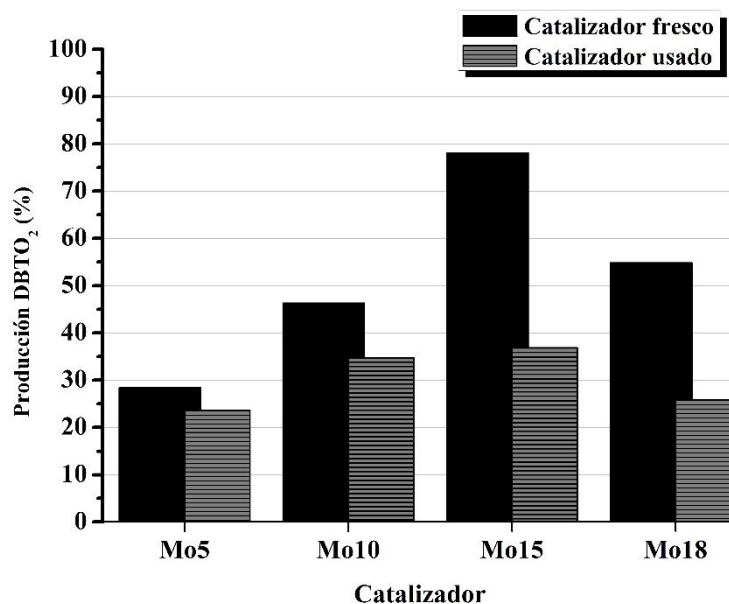


Figura 4.21 Producción a DBTO₂ de catalizadores usados de MoO_x/Al₂O₃ vs catalizadores frescos de MoO_x/Al₂O₃

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Tabla 4.12** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden para los catalizadores en forma de pellets de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (frescos y usados). Se observa que las constantes de rapidez de los catalizadores usados en un segundo ciclo de reacción son menores respecto a las constantes de los catalizadores frescos.

Tabla 4.12 Constantes de velocidad de pseudo primer orden de catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en forma de pellets

Catalizador	k (min ⁻¹)					
	DBT	DBT	4-MDBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	4,6-DMDBT
	1er ciclo ODS*	2do ciclo ODS	1er ciclo ODS*	2do ciclo ODS	1er ciclo ODS*	2do ciclo ODS
Mo5-p	0.0045	0.0040	0.0036	0.0043	0.0034	0.0028
Mo10-p	0.0110	0.0072	0.0093	0.006	0.0080	0.0043
Mo15-p	0.0167	0.0059	0.0142	0.0043	0.0119	0.0029
Mo18-p	0.0092	0.0041	0.0082	0.0034	0.0071	0.0031

* valores tomados de la **Tabla 4.10**

Al comparar las constantes de rapidez de los catalizadores frescos y los catalizadores usados, puede ser observado, que la actividad catalítica del catalizador Mo5-p fue 1.1, 1.2 y 1.3 veces más activo hacia DBTO_2 , 4-MDMTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$, respectivamente, que el catalizador usado de Mo5-p. El catalizador Mo10-p fue 1.5, 1.6 y 1.9 veces más activo hacia DBTO_2 , 4-MDMTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$, respectivamente, respecto al catalizador usado de Mo10-p. El catalizador fresco Mo15-p fue 2.8, 3.3 y 4.1 % más activo hacia DBTO_2 , 4-MDBTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$, respectivamente, respecto al catalizador usado de Mo15-p. El catalizador fresco Mo18-p fue 2.2, 2.4 y 2.3 % más activo hacia DBTO_2 , 4-MDBTO_2 y $4,6\text{-DMDBTO}_2$, respectivamente, respecto al catalizador usado de Mo18-p. Se observó que la disminución de la actividad de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue mayor cuando la actividad inicial (en el 1er ciclo catalítico de ODS) fue alta. La diferencia de actividad entre los catalizadores frescos y reutilizados fue mayor con el catalizador Mo15-p, el catalizador fresco más activo, seguido por los catalizadores Mo18-p, Mo10-p y Mo5-p. Los resultados mostrados en la sección 4.4

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

indicaron que la actividad catalítica de los catalizadores soportados de Mo disminuyó, con el tiempo continuo de reacción, para ser similar a la actividad catalítica del catalizador con menor contenido de Mo, debido a la inestabilidad de especies de Mo_{oct} , lo cual también puede ser inferido de los resultados experimentales de esta sección.

4.5.3 Lixiviación de las especies de Mo_{oct} en diferentes disolventes de reacción

Finalmente, para determinar si la lixiviación de las especies de Mo es dependiente del medio de reacción, fueron realizadas pruebas de actividad catalítica de ODS en dos diferentes medios de reacción:

- 1) Acetonitrilo + DBTs (MeCN, disolvente de extracción polar aprótico)
- 2) Decano + DBTs (diesel modelo, disolvente no polar)

El catalizador seleccionado para estas pruebas de actividad (en ambos medios de reacción) fue el catalizador Mo15-p, con 15 % (m/m) de Mo. El catalizador Mo15-p fue caracterizado por SEM-EDX y TPR antes y después de la reacción catalítica de ODS.

La **Tabla 4.13** muestra el contenido de Mo de los catalizadores Mo15-p antes y después de la reacción catalítica de ODS, en ambos medios de reacción. Los resultados del análisis elemental SEM-EDX indicaron que la cantidad de Mo lixiviado fue similar en ambos medios de reacción, indicando que la lixiviación de las especies fue independiente del medio de reacción en el que se haya llevado a cabo la reacción de ODS.

Tabla 4.13 Análisis elemental SEM-EDX de Mo15-p en MeCN y Dec

Catalizador	Contenido de Mo antes de ODS (%)	Contenido de Mo después de ODS (%)	Cantidad de Mo lixiviado (%)
Mo15-p / MeCN	14	9	35
Mo15-p / Dec	14	9	35

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.22** muestra la producción a DBTsO₂ del catalizador Mo15-p en MeCN y Dec. Se aprecia que la producción a DBTsO₂ del catalizador Mo15-p en MeCN fue mayor que la obtenida en Dec. La diferencia de actividad fue principalmente debido a que el oxidante utilizado, H₂O₂, es poco soluble en Dec respecto a su solubilidad en MeCN, como ha sido establecido por diversos autores ([Ramírez-Verduzco y col., 2008](#); [Ismagilov y col., 2011](#)).

La **Tabla 4.14** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden para el catalizador Mo15-p en MeCN y Dec. Puede ser apreciado que las constantes de rapidez del catalizador Mo15-p en MeCN fueron 2.5, 2.4 y 2.3 mayores que las constantes de rapidez de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente, del catalizador Mo15-p en Dec. Ha sido reportado por varios autores que el uso de oxidantes orgánicos promueve la reacción de oxidación en la fase combustible ([Ismagilov y col., 2011](#)); sin embargo, realizar la reacción de oxidación en disolventes polares permite realizar la evaluación intrínseca de la actividad catalítica ([González-García y col., 2009, 2010](#); [Cedeño y col., 2014](#)).

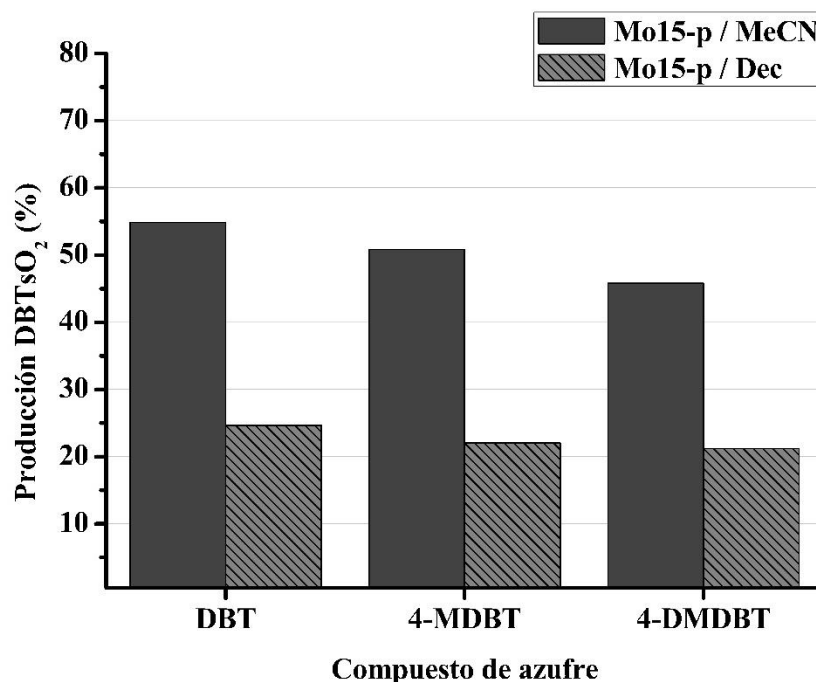


Figura 4.22 Producción a DBTsO₂ utilizando Mo15-p en MeCN y Dec

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.14 Contantes de rapidez de pseudo primer orden de Mo15-p en MeCN y Dec

Catalizador	k (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo15-p / MeCN	0.0092	0.0082	0.0071
Mo15-p / Dec	0.0037	0.0034	0.0031

4.5.4 Efecto de la adición de P como dopante de los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃

Fue preparado un catalizador de MoO_x/Al₂O₃ dopado con fósforo (P), para determinar si la incorporación de P inhibe la lixiviación de las especies de Mo_{oct} en el proceso de ODS. El catalizador fue preparado de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.1.5.4. El catalizador de MoO_x/Al₂O₃ dopado con P tuvo un contenido del 10 % (m/m) de Mo y 5 % (m/m) de P utilizando pellets de γ -Al₂O₃ como soporte catalítico. El catalizador fue etiquetado con las letras p (de pellet), P (de Fósforo) y con el contenido de Mo correspondiente, es decir: Mo10P-p. Se utilizó H₂O₂ como agente oxidante. El contenido de Mo fue evaluado antes y después del proceso de ODS y fue comparado con el análisis elemental SEM-EDX del catalizador sin dopar, Mo10-p, para determinar la eficiencia del catalizador dopado.

La **Tabla 4.15** muestra el análisis elemental SEM-EDX de los catalizadores Mo10-p y Mo10P-p. Se puede apreciar que el contenido de Mo disminuyó considerablemente para el catalizador Mo10-p en el ciclo de reacción de ODS, de 9.29 a 7.73 %, obteniendo una alta cantidad de Mo lixiviado 17 %. En contraste, el catalizador dopado con P, Mo10P-p, lixivió solo el 2.7 %, respecto a la cantidad inicial de Mo, de 9.26 a 9.01 %, confirmando así, que la incorporación del P al catalizador de Mo_x/Al₂O₃ inhibe la lixiviación de las especies Mo_{oct}.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.15 Análisis elemental SEM-EDX del catalizador Mo10-p y Mo10P-p

Catalizador	Contenido de Mo antes de ODS (%)	Contenido de Mo después de ODS (%)	Cantidad de Mo lixiviado (%)
Mo10P-p	9.26	9.01	2.7
Mo10-p	9.29	7.73	17

La **Figura 4.23** muestra la producción a DBTsO₂ de los catalizadores Mo10-p y Mo10P-p. La mayor producción a sulfona se obtuvo con el catalizador sin dopar, Mo10-p, para los tres compuestos de azufre, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

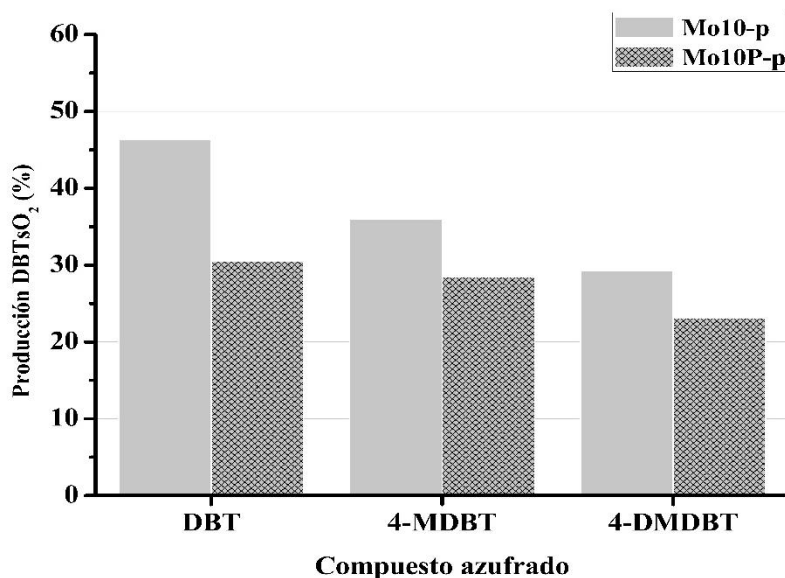


Figura 4.23 Producción a DBTsO₂ con Mo10-p y Mo10P-p

La **Tabla 4.16** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden de Mo10-p y Mo10P-p. Puede ser observado que la actividad catalítica del catalizador sin dopar, Mo10-p, fue mayor que la actividad catalítica del catalizador dopado, Mo10P-p. Las k_{DBT} , k_{4-MDBT} y $k_{4,6-DMDBT}$ de Mo10-p fueron 1.6, 1.4 y 1.5 veces mayores que las correspondientes constantes de rapidez de Mo10P-p.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.16 Constantes de rapidez de pseudo primer orden con Mo10-p y Mo10P-p

Catalizador	k (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo10-p	0.0077	0.0056	0.0044
Mo10P-p	0.0047	0.0039	0.0029

Los resultados anteriores indicaron que la adición de P a los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ inhibió la lixiviación de las especies de Mo; sin embargo, la actividad catalítica del catalizador dopado con P, Mo10P-p, fue menor que la actividad catalítica del catalizador sin dopar, Mo10-p.

Diversos trabajos han estudiado el efecto del P como promotor en catalizadores, principalmente para el proceso de hidrotratamiento ([Stanislaus y col., 1988](#); [Iwamoto y col., 1999](#); [Maity y col., 2005](#); [García-Vila y col., 2015](#)); se ha indicado que la incorporación de P debilita la interacción del Mo con el soporte, sin embargo, compuestos del tipo polimolibdofosfatos (principalmente) interactúan fuertemente con la Al₂O₃, debido a la inserción de grupos (PO₄)²⁻ en los sitios tetraédricos del soporte. Lo anterior podría sugerir que la presencia de fases tipo polimolibdofosfatos no son activas en el proceso de ODS o que la dispersión de las fases Mo-P es función del contenido de P en los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃, pudiendo mejorar la actividad catalítica de ODS al lograr mayor dispersión. Futuro trabajo de investigación/experimentación debe ser realizado para determinar de manera precisa el efecto de dopantes en los catalizadores de MoO_x/Al₂O₃ respecto a la estabilidad de las especies de Mo y la actividad catalítica de ODS.

4.6 Catalizadores bimetalicos de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ (con pellets de γ -Al₂O₃)

Como ha sido comentado en los capítulos anteriores, el objetivo principal de este trabajo es determinar la eficiencia de catalizadores bimetalicos a base de Mo y V en el proceso de ODS, así como la interacción existente entre el Mo y V. Las actividades experimentales mostradas anteriormente, fueron diseñadas con la finalidad de conocer de manera más precisa el

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

comportamiento de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de ODS. El sistema catalítico de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido ampliamente estudiado (Becerra-Hernández y col., 2006; Navarro-Amador y col., 2006; Alvarez-Amparán y col. 2012; Fabián-Mijangos y col., 2011; Ramos-Luna y col., 2011; Cedeño-Caero y col., 2006, 2008), principalmente por el grupo de investigación de Cedeño-Caero y col. Es por esta razón que, en esta sección experimental se comenzó la investigación del sistema catalítico bimetalico de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por tal motivo, se prepararon catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte catalítico, en base al método experimental descrito en el capítulo anterior (sección 3.1).

Los catalizadores bimetalicos fueron preparados y separados en dos diferentes grupos:

- 1) Catalizadores preparados por el método de impregnación sucesiva de Mo y V.
- 2) Catalizadores preparados por el método de impregnación simultanea o co-impregnación de Mo y V.

Los catalizadores bimetalicos preparados por impregnación sucesiva tuvieron un contenido de Mo menor a la monocapa teórica de Mo en Al_2O_3 , y diferentes contenidos de V, menores a la monocapa teórica de V en Al_2O_3 (19 % (m/m)) (González-García y col., 2010; Wachs y col., 2000). Los catalizadores fueron etiquetados por el contenido de Mo y V y por la letra S, indicando que fueron catalizadores preparados por el método de impregnación sucesiva, como se muestra en la **Tabla 4.17**.

Tabla 4.17 Análisis SEM-EDX de los catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en pellets, preparados por impregnación sucesiva

Catalizador	Contenido nominal de Mo (%)	Contenido nominal de V (%)
Mo5V2-S	5	2
Mo5V6-S	5	6
Mo4V3-S	4	3
Mo4V6-S	4	6

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La suma de los contenidos metálicos de Mo y V fue menor al valor de la máxima monocapa teórica (19 % de V en Al_2O_3), para evitar la formación de fases sólidas de Mo-V, como ha sido reportado por varios autores (Wachs y col., 2000, 2003; Bañares y col., 2004; Dai y col., 2004). Adicionalmente, los catalizadores preparados por impregnación sucesiva fueron reducidos en un equipo convencional de TPR con un flujo de H_2/Ar (70 % H_2 , 28 mL/min). Los catalizadores reducidos fueron etiquetados con la letra r (indicando que son catalizadores reducidos). Por ejemplo, el catalizador Mo5V2-Sr corresponde al catalizador reducido de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido del 5 % de Mo (m/m) y 2 % de V (m/m) y preparado por el método de impregnación sucesiva.

La **Figura 4.24** muestra la producción a DBTO_2 , el compuesto más reactivo, de los catalizadores calcinados preparados por impregnación sucesiva. Puede observarse que el catalizador que presentó mayor producción a DBTO_2 fue Mo4V3-S seguido de Mo4V6-S, Mo5V6-S y Mo5V2-S, con 50, 49, 45 y 43 %, respectivamente.

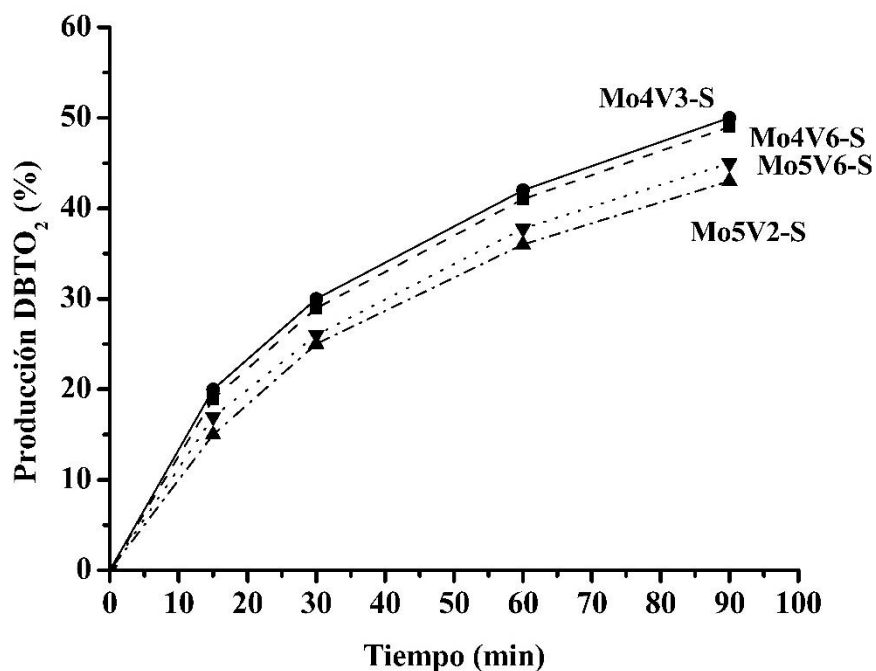


Figura 4.24 Producción a DBTO_2 de catalizadores preparados por impregnación sucesiva

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Puede ser apreciado que la producción a DBTO₂ de los catalizadores bimetalicos con el menor contenido de Mo, Mo4V3-S y Mo4V6-S, fue muy similar (50 y 49 %, respectivamente). La producción a DBTO₂ de los catalizadores bimetalicos con mayor contenido de Mo, Mo5V6-S y Mo5V3-S, fue menor que la producción a DBTO₂ de los catalizadores con menor contenido de Mo. Los resultados anteriores sugirieron que la actividad catalítica se favorece con catalizadores bimetalicos con bajo contenido de Mo respecto a catalizadores bimetalicos con mayor contenido de Mo.

La **Tabla 4.18** muestra las constantes de velocidad de pseudo primer orden de los catalizadores calcinados de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ preparados por impregnación sucesiva. Puede ser observado que el orden de reactividad de las especies de azufre es el típico de un proceso de catálisis heterogéneo de ODS (DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT). El catalizador calcinado Mo4V3 fue 1.1, 1.2 y 1.4 veces más activo hacia DBTO₂ respecto a la actividad de Mo4V6, Mo5V6 y Mo5V3, respectivamente, la tendencia fue similar con los demás productos de reacción, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂.

Tabla 4.18 Constantes de velocidad de pseudo primer orden de catalizadores calcinados y reducidos de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ preparados por impregnación sucesiva

Catalizador	k's (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo4V6-S	0.0078	0.0060	0.0040
Mo5V6-S	0.0067	0.0054	0.0039
Mo5V2-S	0.0059	0.0046	0.0038
Mo4V3-S	0.0083	0.0065	0.0049

Los catalizadores preparados por co-impregnación tuvieron contenidos de Mo y V menores a las monocapas teóricas correspondientes. Los catalizadores fueron etiquetados por su contenido de Mo y V y por la letra C, indicando que fueron catalizadores preparados por co-impregnación, como se muestra en la **Tabla 4.19**:

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.19 Análisis elemental de catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en pellets, preparados por co-impregnación

Catalizador	Contenido nominal de Mo (%)	Contenido nominal de V (%)
Mo5V2-C	5	2
Mo5V6-C	5	6
Mo4V3-C	4	3
Mo4V6-C	4	6

Adicionalmente, los catalizadores preparados por co-impregnación fueron reducidos en un equipo convencional de TPR con un flujo de H_2/Ar (70 % H_2 , 28 mL/min). Los catalizadores reducidos fueron etiquetados con la letra r (indicando que fueron catalizadores reducidos). Por ejemplo, el catalizador Mo4V6-Sr corresponde al catalizador reducido de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido del 4 % de Mo (m/m) y 6 % de V (m/m) y preparado por co-impregnación.

La **Figura 4.25** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por co-impregnación. En la parte superior de la figura se muestra el termograma del catalizador Mo18-p como referencia, el cual muestra los procesos de reducción de Mo descritos en las secciones anteriores. Los termogramas muestran dos zonas de reducción, una de baja temperatura y una de alta temperatura. El pico de reducción de baja temperatura corresponde a la reducción de las especies Mo_{oct} , $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$, y a la reducción de las especies de vanadio, V^{5+} a V^{3+} ([Becerra-Hernández col., 2006](#); [Navarro-Amador y col., 2006](#); [Ramo-Luna y col., 2011](#); [Alvarez-Amparán y col., 2012, 2014](#); [Cedeño-Caero y col., 2006, 2008, 2014](#)); la zona de reducción de alta temperatura corresponde a los procesos de reducción $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$. Se observó un desplazamiento de la T_{max} del pico de reducción de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ respecto a las T_{max} de los catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, Mo18-p, y referencias de $\text{VO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ([Becerra-Hernández col., 2006](#); [Alvarez-Amparán y col., 2012](#)).

El desplazamiento de la T_{max} de los catalizadores bimetálicos en la zona de reducción de baja temperatura fue ~ 76 °C respecto al catalizador monometálico, dicho desplazamiento fue

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

debido a la interacción de las especies Mo_{oct} y las especies de V. La T_{max} de catalizadores de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido reportada en $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ (Becerra-Hernández col., 2006; Alvarez-Amparán y col., 2012; Cedeño-Caero y col., 2006, 2008), mientras que la T_{max} de las especies de Mo_{oct} ha sido reportada en $\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto, la interacción de las especies de Mo_{oct} y V promueve la generación de especies aisladas de V (Reddy y col., 2004), debido a la reducción a menor temperatura del V, y además genera mayor interacción de las especies Mo_{oct} con el soporte, debido a la reducción a mayor temperatura de las especies Mo_{oct} . La zona de reducción de alta temperatura, como se ha mencionado anteriormente, corresponde a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$; fue observado un desplazamiento de la T_{max} del pico de reducción de alta temperatura de los catalizadores bimetalicos (hacia mayor temperatura), lo cual indica la generación de especies de Mo con mayor interacción con el soporte.

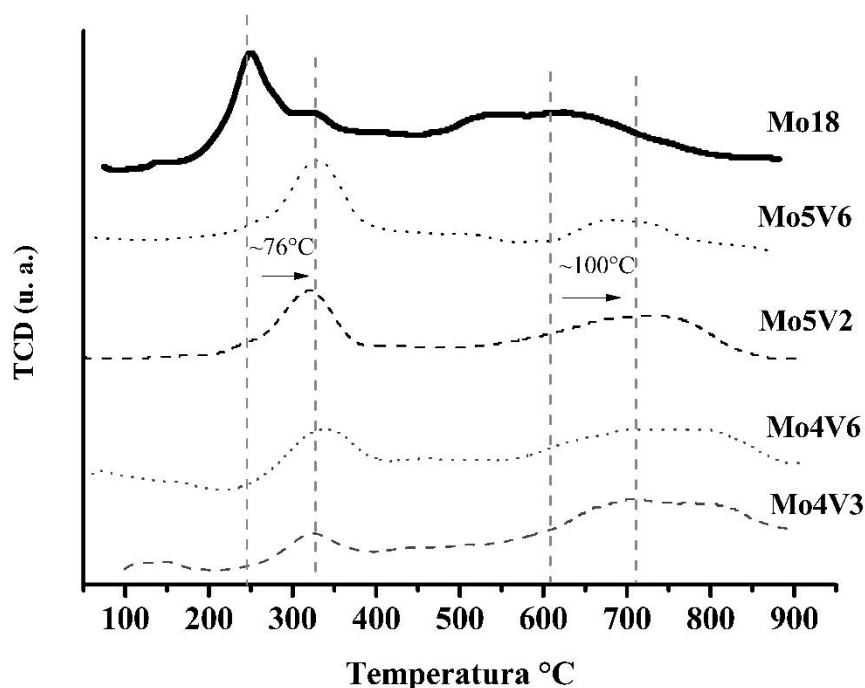


Figura 4.25 Perfiles de TPR de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación simultánea

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.26** muestra los difractogramas de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación simultánea y sucesiva, en donde solo se observaron los picos de difracción principales correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, las micrografías SEM-EDX (no mostradas) indicaron una adecuada distribución de las especies de Mo y V en el catalizador debido a que no hay presencia de aglomeraciones o clusters en la superficie del soporte. Por lo tanto, puede descartarse la formación de especies cristalinas de Mo y/o V en el catalizador.

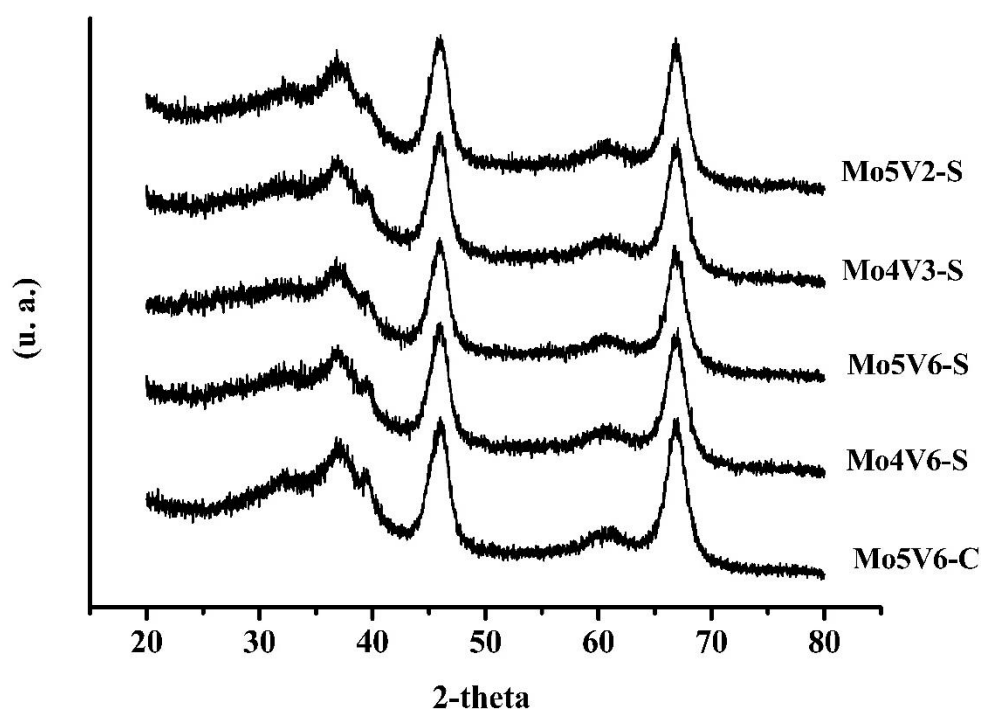


Figura 4.26 Difractogramas de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por co-impregnación e impregnación sucesiva

La **Figura 4.27** muestra la producción a DBTO_2 de los catalizadores calcinados preparados por co-impregnación. Puede observarse que Mo4V6-S presentó la mayor producción a DBTO_2 , seguido de Mo5V6-S, Mo5V6-S y Mo5V2-S, con el 54, 48, 42 y 37 %, respectivamente. Se observa que la actividad catalítica se favoreció con catalizadores

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

bimetálicos con bajo contenido de Mo respecto a catalizadores bimetálicos con mayor contenido de Mo. El orden de actividad fue similar al observado con los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, lo cual indicó que la actividad catalítica de los catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ no fue dependiente del método de impregnación de las fases activas.

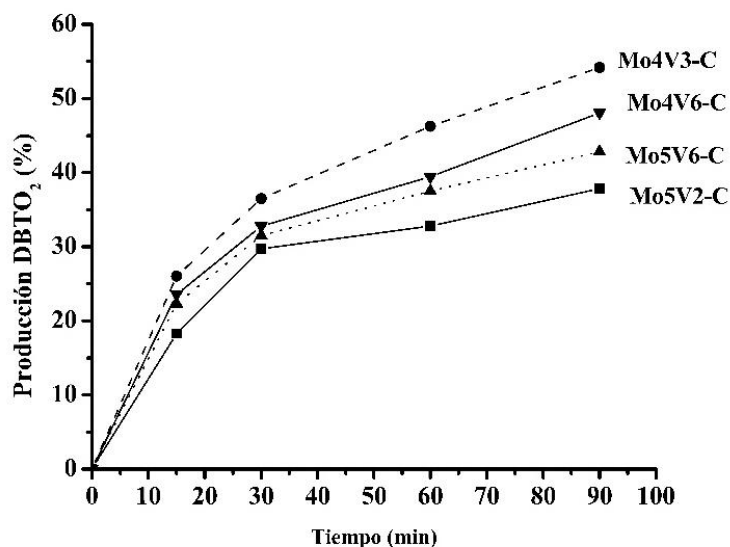


Figura 4.27 Producción a DBTO_2 de catalizadores preparados por co-impregnación

La **Figura 4.28** muestra la producción a DBTO_2 de los catalizadores reducidos preparados por co-impregnación. Puede observarse que la producción a DBTO_2 de los catalizadores reducidos fue mayor respecto a la producción a DBTO_2 de los catalizadores calcinados preparados por co-impregnación. La mayor producción a DBTO_2 con los catalizadores reducidos se obtuvo con Mo4V3-Cr (99 %), seguido de Mo4V6-Cr (98 %), Mo5V6-Cr (91 %) y Mo5V2-Cr (55 %), éste orden de actividad de los catalizadores reducidos, fue similar al encontrado con los catalizadores bimetálicos calcinados. Se ha reportado ([Alvarez-Amparán y col., 2012, 2014](#); [Ramos-Luna y col., 2011](#)) que catalizadores reducidos de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentaron mayor actividad catalítica respecto a los correspondientes catalizadores calcinados, misma situación que se observó para los presentes

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

catalizadores bimetalicos. Esto puede ser explicado debido a la generación de especies de Mo y V o Mo-V en menor estado de oxidación, las cuales fueron más activas en el proceso de ODS respecto a las especies de Mo y V en alto estado de oxidación.

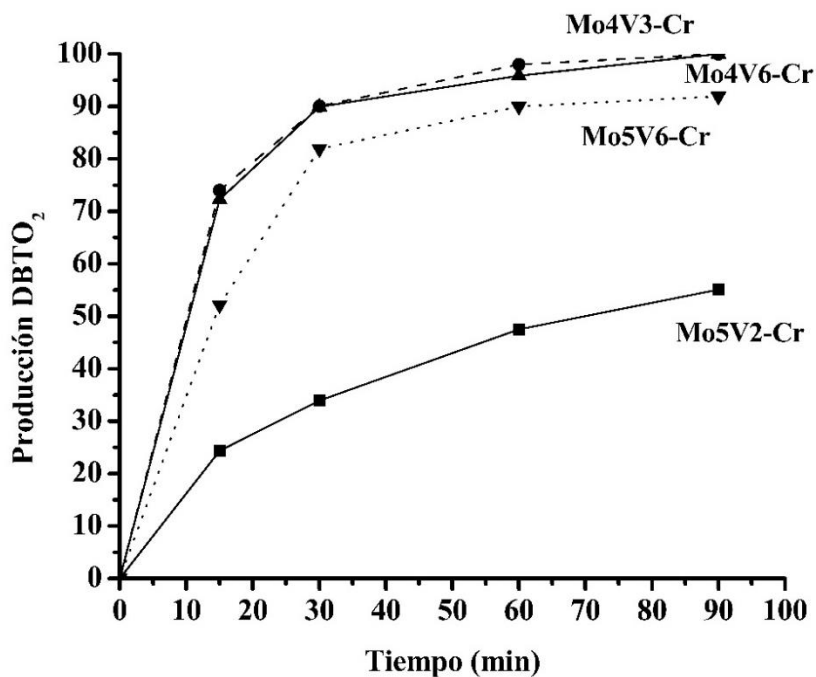


Figura 4.28 Producción a DBTO₂ de catalizadores reducidos preparados por co-impregnación

La **Tabla 4.20** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ preparados por co-impregnación. El orden de reactividad de los compuestos de azufre fue DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT. Puede apreciarse que el catalizador calcinado más activo fue Mo4V3, la k_{DBT} de Mo4V3 fue 1.6, 1.9 y 1.5 veces mayor que las constantes de rapidez (k_{DBT}) de Mo4V6, Mo5V6 y Mo5V2, respectivamente. La tendencia de actividad fue similar con los demás compuestos de azufre, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

El catalizador reducido más activo fue Mo4V3-Cr. La k_{DBT} fue 10.9, 1.3 y 3.7 veces más grande que las constantes de rapidez (k_{DBT}) de Mo4V6-Cr, Mo5V6-Cr y Mo5V2-Cr, respectivamente. La tendencia de actividad fue similar con los demás compuestos de azufre, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Tabla 4.20 Constantes de velocidad de pseudo primer orden de catalizadores MoO_x-VO_x/Al₂O₃ preparados por co-impregnación

Catalizador	k's (min ⁻¹)		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Mo5V2-C	0.0034	0.0029	0.0027
Mo4V3-C	0.0065	0.0060	0.0045
Mo5V6-C	0.0041	0.0042	0.0035
Mo4V6-C	0.0056	0.0043	0.0037
Mo5V2-Cr	0.0105	0.0063	0.0042
Mo4V3-Cr	0.1142	0.0289	0.0158
Mo5V6-Cr	0.0306	0.0163	0.0105
Mo4V6-Cr	0.0864	0.0274	0.0156

Al comparar los catalizadores calcinados y reducidos de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ preparados por co-impregnación, puede ser observado que los catalizadores reducidos fueron más activos respecto a los catalizadores calcinados. El catalizador reducido que presentó la mayor actividad, Mo4V3-r, fue 17.6 veces más activo que el catalizador calcinado más activo, Mo4V3.

Los resultados anteriores indicaron que la preparación de los catalizadores bimetalicos por el método de co-impregnación o impregnación sucesiva promovió la generación de especies superficiales con alta actividad hacia la oxidación de los compuestos de azufre, siendo mayor la actividad catalítica de catalizadores bimetalicos reducidos. Adicionalmente, la actividad catalítica fue mayor cuando el contenido de Mo fue menor o similar al contenido de V.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

4.7 Relación del estado de oxidación-actividad catalítica en catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.7.1 Catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

En base a los resultados mostrados anteriormente, se preparó una serie de catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido constante de Mo y contenidos de vanadio menores a la monocapa teórica de V. Se seleccionó un contenido del 5 % (m/m) de Mo, debido a que esta fue la carga de Mo fue la más estable en los catalizadores monometálicos de Mo, además, fue observado que bajos contenidos de Mo promovieron la actividad catalítica de catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Así entonces, fueron preparados tres catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un contenido metálico del 5 % (m/m) de Mo y con contenidos de vanadio de 5, 10 y 15 % (m/m) de V. Además, se prepararon catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ como referencia. Los catalizadores preparados para esta sección experimental son mostrados en la **Tabla 4.21**.

Los difractogramas de los catalizadores monometálicos y bimetálicos (no mostrados) solo mostraron los principales picos de difracción del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425). Lo cual sugirió una adecuada distribución del Mo y V sobre el soporte. Los resultados del análisis por fisiorción de N_2 indicaron que el depósito de óxidos metálicos no indujo disminución significativa de las propiedades texturales respecto al soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.21 Análisis elemental SEM-EDX de catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y referencias

Catalizador	Mo % (m/m)	V % (m/m)
Mo5	4.7	-
V5	-	4.8
V10	-	10.1
V15	-	15.4
Mo5V5	4.7	4.7
Mo5V10	5.1	9.6
Mo5V15	4.8	14.8

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.29** muestra las micrografías de Mo5, V15 y Mo5V15, así como el mapeo elemental de las especies soportadas, lo cual muestra la distribución de los elementos. Los mapeos elementales indicaron una adecuada distribución de Mo y V en el soporte, ya que no se observaron cúmulos o aglomeraciones de fase activa.

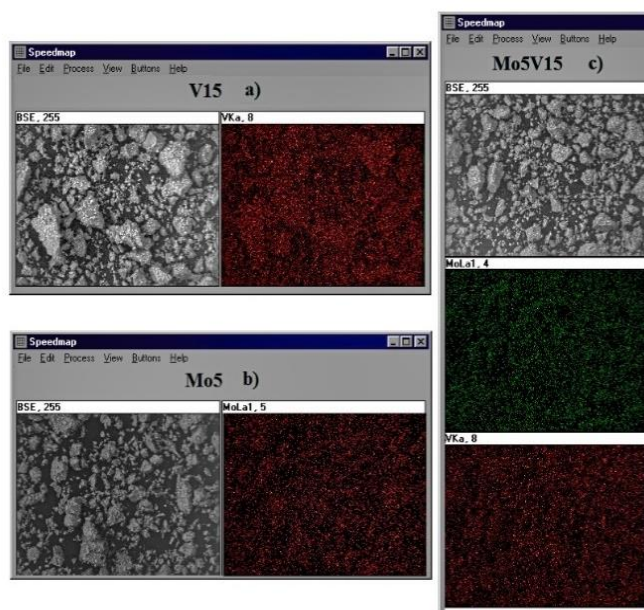


Figura 4.29 Micrografías con mapeo elemental de a) V5, b) Mo5 y c) Mo5V15

La **Figura 4.30** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos, Mo5, V5, V10 y V15. El termograma del catalizador, Mo5, muestra dos zonas de reducción:

- 1) la zona de reducción de baja temperatura, que corresponde a la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a una T_{max} de 270 °C.
- 2) la zona de reducción de alta temperatura, que corresponde a los procesos de reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{oct}}^{4+}$ a Mo^0 y $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$ a una T_{max} de 750 °C.

En la **Figura 4.30** se observó un pico de reducción para los catalizadores de vanadio a una T_{max} de 382, 365 y 382 °C para V5, V10 y V15, respectivamente, el cual corresponde a la

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

reducción de las especies de V^{5+} a V^{3+} (Reddy y col., 2004; Wachs y col., 2003; Weckhuysen y col., 2003). Los perfiles de TPR de los catalizadores de VO_x/Al_2O_3 exhibieron un hombro a menor temperatura de la T_{max} , lo cual sugirió la presencia de especies aisladas de V y las cuales fueron reducidas a menor temperatura que las especies poliméricas de V (Reddy y col. 2004). La diferencia entre las T_{max} de los catalizadores de VO_x/Al_2O_3 fue debido a la cantidad de especies de V (poliméricas o aisladas) sobre el soporte.

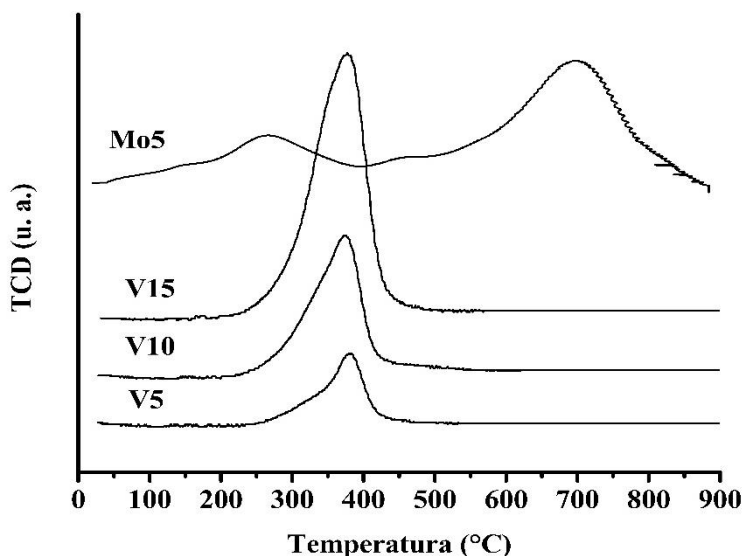


Figura 4.30 Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de referencia, MoO_x/Al_2O_3 , VO_x/Al_2O_3

La **Figura 4.31** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de MoO_x-VO_x/Al_2O_3 , Mo5V5, Mo5V10 y Mo5V15. De manera similar a la sección 4.6, se observaron dos picos de reducción:

- 1) El pico de reducción de baja temperatura, que corresponde a los procesos de reducción de las especies de Mo_{oct}^{6+} a Mo_{oct}^{4+} y de las especies V^{5+} a V^{4+} .
- 2) El pico de reducción de alta temperatura, que corresponde a los procesos de reducción de las especies Mo_{oct}^{4+} a Mo^0 y de las especies Mo_{th}^{6+} a Mo_{th}^{4+} .

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Se observó un hombro en el pico de baja temperatura debido a los procesos simultáneos de reducción de Mo y V, descritos anteriormente. Las T_{\max} de los picos de reducción de baja temperatura de Mo5V5, Mo5V10 y Mo5V15 fueron 350 °C, 378 °C y 379 °C, respectivamente, se observó un desplazamiento a menor temperatura respecto a la T_{\max} de las especies de V en los catalizadores monometálicos de V, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este desplazamiento fue debido a la mayor cantidad de especies aisladas de V en los catalizadores bimetálicos respecto a los catalizadores monometálicos. Los resultados anteriores han mostrado que la interacción V-Mo promovió la distribución de las especies de V en el soporte, lo cual ha sido también sugerido para otros sistemas $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ (Babu y col., 2015; Chary y col., 2002; Hyoung-Lim y col., 2013).

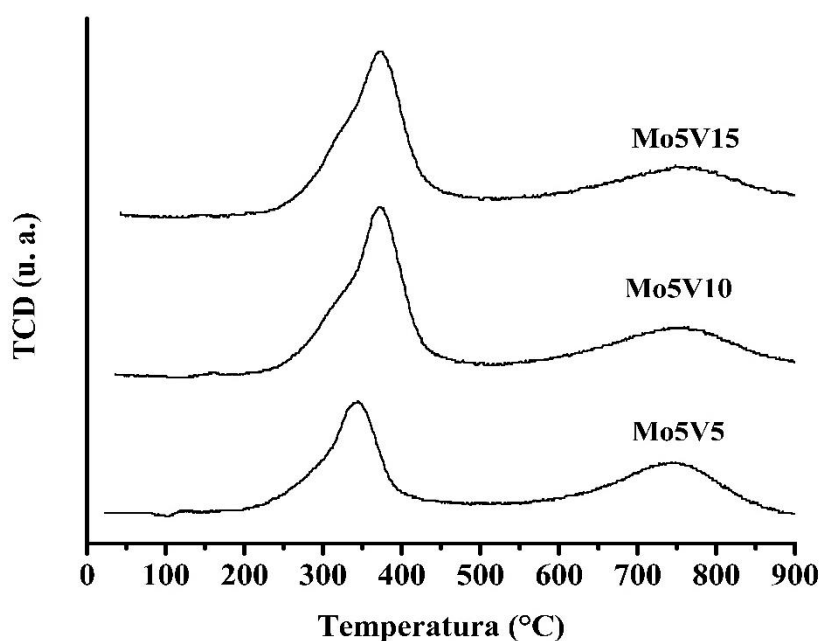


Figura 4.31 Perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

El análisis cuantitativo del área bajo las curvas de TPR, permitió determinar la relación de las especies de Mo, $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+} / \text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$, en el catalizador, así como también la cantidad de especies de V. Para realizar la descomposición de las curvas en la zona de baja temperatura, fue tomada como referencia la reducción de las especies V^{5+} a V^{3+} a una T_{\max} de 375 °C, para

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

la zona de alta temperatura fue tomada como referencia la reducción de las especies $\text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ a $\text{Mo}_{\text{th}}^{4+}$ a una T_{max} de 700 °C (como se ha realizado anteriormente, sección 4.2).

La **Tabla 4.22** muestra las relaciones $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+} / \text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$ para los catalizadores a base de Mo. La relación de especies fue menor en los catalizadores bimetalicos, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, respecto al catalizador monometalico, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Lo anterior sugirió una redistribución de las especies de Mo en los catalizadores bimetalicos, debido a un incremento de las especies Mo_{th} y/o una disminuci3n de las especies Mo_{oct} . De acuerdo a lo discutido anteriormente, fue propuesto que las especies Mo_{th} fueron distribuidas en el soporte y posteriormente las especies de V se dispersaron como especies aisladas sobre las especies Mo_{th} fuertemente ancladas al soporte.

Tabla 4.22 Relaci3n de especies de Mo, $\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+} / \text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$, en los catalizadores $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	$\text{Mo}_{\text{oct}}^{6+} / \text{Mo}_{\text{th}}^{6+}$
Mo5	0.13
Mo5V5	0.09
Mo5V10	0.10
Mo5V15	0.08

La **Figura 4.32** muestra la producci3n a DBTO_2 de los catalizadores monometalicos utilizando H_2O_2 como oxidante. El catalizador V15 present3 la mayor producci3n a DBTO_2 seguido de V10, Mo5 y V5 (93, 66, 40 y 28 % de producci3n a DBTO_2 para V15, V10, Mo5 y V5, respectivamente). La **Tabla 4.23** muestra las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores, puede observarse que la k_{DBT} (compuesto m1s reactivo) de V15 fue 5, 9 y 3 veces m1s grande que las k_{DBT} de V10, Mo5 y V5, respectivamente, apreci1ndose el incremento de la actividad catalitica con la mayor cantidad de VO_x .

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

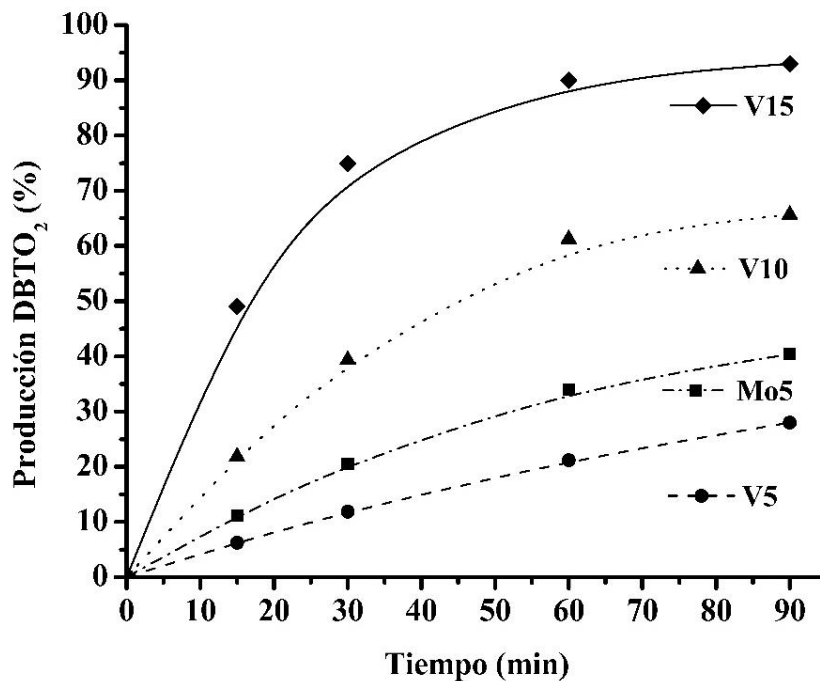


Figura 4.32 Producción a DBTO₂ con H₂O₂ como oxidante con catalizadores monometálicos de referencia de MoO_x/Al₂O₃ y VO_x/Al₂O₃

Tabla 4.23 Constantes de rapidez de pseudo primer orden (min⁻¹, 60 °C) de los catalizadores

Catalizador	k _{DBT-sulfona}	k _{4-MDBT-sulfona}	k _{4,6-DMDBT-sulfona}
	H ₂ O ₂ / TBHP	H ₂ O ₂ / TBHP	H ₂ O ₂ / TBHP
Mo5	0.0062 / 0.0041	0.0055 / 0.0027	0.0052 / 0.0015
V5	0.0038 / 0.0028	0.0026 / 0.0025	0.0020 / 0.0013
V10	0.0134 / 0.0129	0.0123 / 0.0119	0.0104 / 0.0086
V15	0.0335 / 0.0293	0.0281 / 0.0249	0.0241 / 0.0230
Mo5V5	0.0226 / 0.0069	0.0157 / 0.0057	0.0116 / 0.0045
Mo5V10	0.0369 / 0.0142	0.0311 / 0.0124	0.0292 / 0.0116
Mo5V15	0.0518 / 0.0134	0.0340 / 0.0129	0.0302 / 0.0107

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.33** muestra la producción a DBT sulfona para los catalizadores monometálicos utilizando TBHP como oxidante. El catalizador V15 presentó la mayor producción a DBTO₂ y seguido de V10, Mo5 y V5 (91, 78, 27 y 23 % de producción a DBTO₂ para V15, V10, Mo5 y V5, respectivamente). La k_{DBT} de V15 fue 7, 10 y 1.5 veces mayor que las k_{DBT} de Mo5, V5 y V10, respectivamente (ver **Tabla 4.23**). La misma tendencia en la actividad catalítica fue observada cuando se utilizó H₂O₂ o TBHP como oxidante.

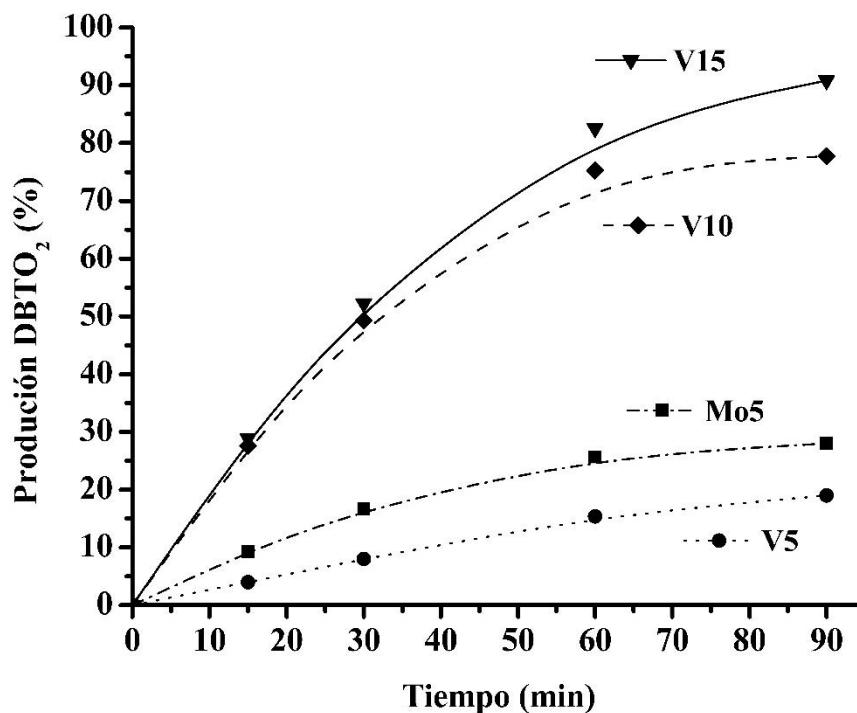


Figura 4.33 Producción a DBTO₂, con TBHP como oxidante, con catalizadores de referencia MoO_x/Al₂O₃ y VO_x/Al₂O₃

La actividad catalítica se incrementó significativamente cuando H₂O₂ fue utilizado como agente oxidante. Las constantes de rapidez hacia DBTO₂, con H₂O₂ como oxidante, de Mo5, V5, V10 y V15 fueron 1.5, 1.4, 0.7 y 1.1 veces mayores que las constantes de rapidez de Mo5, V5, V10 y V15 utilizando TBHP como oxidante. Lo anterior, mostró la mejor eficiencia del proceso de ODS cuando H₂O₂ fue utilizado como oxidante respecto a TBHP.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La **Figura 4.34** muestra la producción a DBTO_2 de los catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, Mo5V5 , Mo5V10 y Mo5V15 utilizando H_2O_2 como oxidante. Mo5V15 presentó la mayor producción a DBTO_2 seguido por Mo5V10 y Mo5V5 (99, 94 y 87 % de producción a DBTO_2 para Mo5V15 , Mo5V10 y Mo5V5 , respectivamente). La k_{DBT} de Mo5V15 fue 1.4 y 2.3 veces más grande que las k_{DBT} de Mo5V10 y Mo5V5 , respectivamente (ver **Tabla 4.22**).

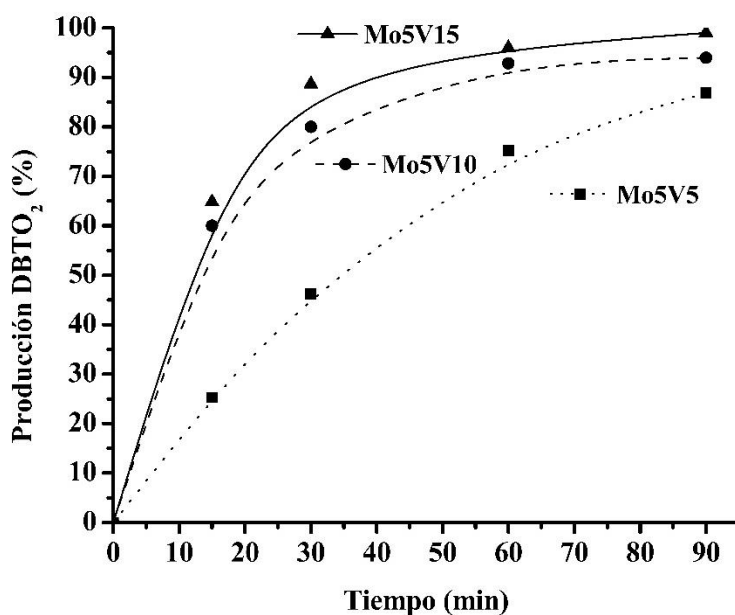


Figura 4.34 Producción a DBTO_2 , con H_2O_2 como oxidante, con los catalizadores bimetálicos de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

La **Figura 4.35** muestra la producción a DBTO_2 de los catalizadores bimetálicos, utilizando TBHP como oxidante. Puede ser observado que Mo5V10 fue el catalizador que presentó mayor producción a sulfona (70 %), seguido de Mo5V15 (69 %) y Mo5V5 (46 %). La k_{DBT} de Mo5V10 fue 2.1 y 1.1 veces mayor que las k_{DBT} de Mo5V15 y Mo5V5 , respectivamente.

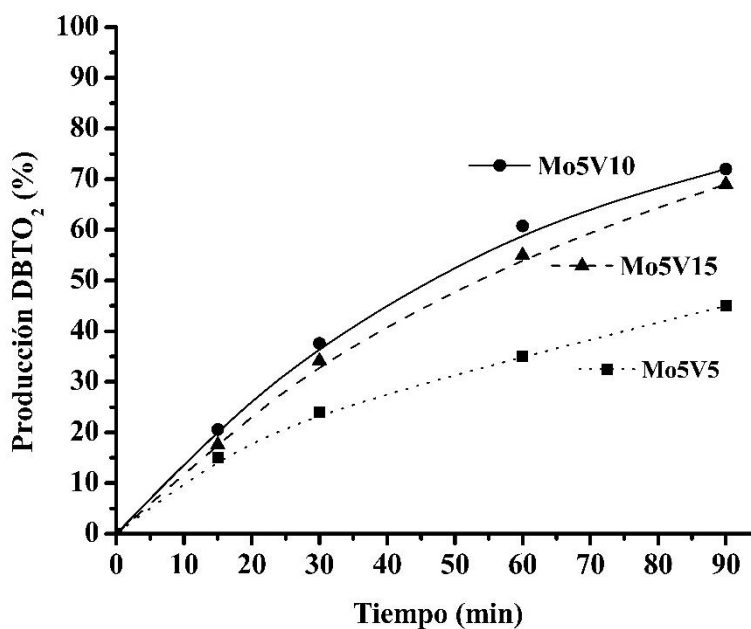


Figura 4.35 Producción a DBTO₂, con TBHP como oxidante, de los catalizadores bimetalicos de MoO_x-VO_x/Al₂O₃

Las constantes de rapidez, con H₂O₂ como oxidante, de Mo5V5, Mo5V10 y Mo5V15 fueron 2.6, 3.3 y 3.9 veces mayores que las constantes de rapidez de Mo5V5, Mo5V10 y Mo5V15 con TBHP. La diferencia de actividad catalítica cuando fue utilizado H₂O₂ o TBHP, fue más amplia con los catalizadores bimetalicos respecto a los catalizadores monometalicos. Por lo tanto, se sugirió la existencia de algún efecto adicional a la naturaleza del agente oxidante en el caso de los catalizadores bimetalicos, MoO_x-VO_x/Al₂O₃.

La **Figura 4.36** muestra la comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monometalicos y bimetalicos, utilizando H₂O₂ y TBHP como agentes oxidantes. La actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos, con TBHP como oxidante, fue menor que la suma de las actividades catalíticas de los respectivos catalizadores monometalicos (**Figura 4.36, b**). Se sugirió entonces, que la interacción entre V y Mo generó especies de Mo-V (Mo-O-V) con alto estado de oxidación, como ha sido sugerido para otros sistemas bimetalicos

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

MoO_x-VO_x/Al₂O₃ (Bañaresy col., 2004; Bielanski y col., 1997; Solsona y col., 2006; Dai y col., 2004).

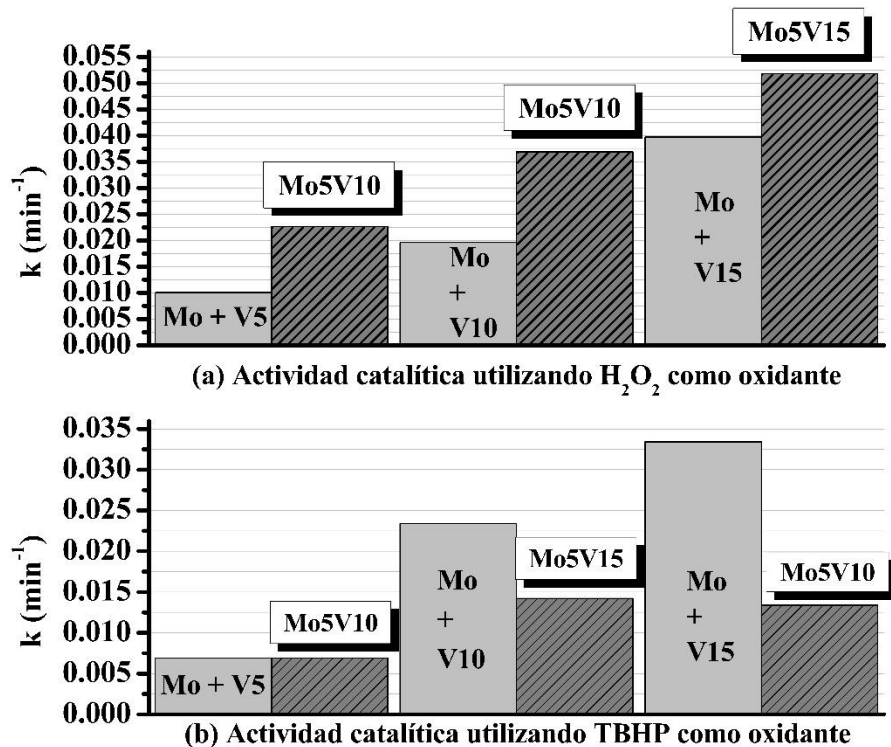


Figura 4.36 Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos y bimetálicos con H₂O₂ (a) y TBHP (b) como oxidantes

Estas especies podrían no ser activas en el proceso de ODS cuando TBHP fue utilizado como oxidante. Lo cual fue inferido, además, a causa de los bajos consumos de TBHP en las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos, según los indicaron los resultados de las titulaciones permanganométricas y los análisis de GC-FID y, también, porque se ha reportado que la actividad catalítica de ODS no se favorece con especies en alto estado de oxidación con TBHP como oxidante (González-García y col., 2009, 2010).

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Cuando H_2O_2 fue utilizado como oxidante (**Figura 4.36, a**) la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos fue mayor que la suma de las actividades catalíticas de su respectiva pareja de catalizadores monometalicos ($\text{Mo5V5} > \text{Mo5} + \text{V5}$, $\text{Mo5V10} > \text{Mo5} + \text{V10}$, $\text{Mo5V15} > \text{Mo5} + \text{V15}$). La actividad catalítica de Mo5V5 , Mo5V10 y Mo5V15 fue 2.3, 1.9 y 1.3 veces mayor que la actividad catalítica de $\text{Mo5} + \text{V5}$, $\text{Mo5} + \text{V10}$ and $\text{Mo5} + \text{V15}$, respectivamente. Ha sido reportado que la actividad catalítica de ODS es promovida con especies soportadas en alto estado de oxidación, cuando H_2O_2 es utilizado como agente oxidante (**González-García y col., 2009, 2010**). Por lo tanto, la presencia de especies de Mo-V en alto estado de oxidación podrían explicar la alta actividad catalítica de ODS con los catalizadores bimetalicos, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando H_2O_2 como oxidante. La diferencia de actividad entre la pareja de catalizadores monometalicos y los correspondientes catalizadores monometalicos disminuyó con el incremento del contenido metálico total ($\text{MoO}_x + \text{VO}_x$). Ha sido mencionado que la existencia de especies de Mo-V es función del contenido metálico total ($\text{Mo} + \text{V}$) en el soporte (**Bañares y col., 2004; Bielanski y col., 1997**), debido a la formación de estructuras reducidas de especies Mo-O-V o redes distorsionadas de MoO_x debido a la inserción de cationes de V. Así entonces, solo ciertos tipos de especies de Mo-V podrían mejorar la actividad de ODS, dependiendo del contenido metálico total. Los resultados anteriores sugirieron que la interacción de MoO_x y VO_x resultó en un efecto de promoción. Es presumible que este efecto sea más notable debajo de una relación atómica de V / Mo de 5.2 (Mo5V15 corresponde a la relación atómica V / Mo de 5.2). Debido a una mayor distribución de las especies de VO_x en presencia de las especies MoO_x , lo cual podría generar estructuras con enlaces superficiales mas polarizables, los cuales promueven la actividad catalítica para la reacción de ODS.

La **Figura 4.37** muestra la producción a DBTsO_2 del catalizador bimetalico más activo, Mo5V15 , utilizando H_2O_2 como oxidante. Las producciones a DBTO_2 , 4-M DBTO_2 y 4,6-D MDBTO_2 fueron 99, 98 y 93 %, respectivamente. Con este sistema catalítico ($\text{Mo5V15} / \text{H}_2\text{O}_2$) fue posible oxidar el 97 % de los compuestos organoazufrados en la solución modelo, para así obtener un contenido final de azufre no oxidado de 17.3 ppm.

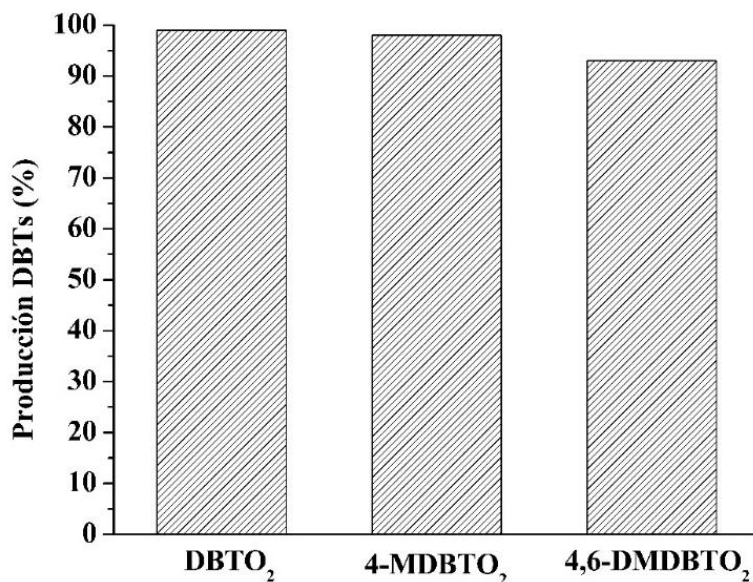


Figura 4.37 Nivel de remoción de azufre utilizando Mo5V15/H₂O₂

4.7.2 Catalizadores de MoO_x-VO_x/Al₂O₃, relación de la actividad catalítica y especies superficiales

En base a los resultados anteriores y con la finalidad de determinar la relación entre la actividad catalítica de ODS de los catalizadores de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ y el estado de oxidación de especies superficiales de Mo y V. Se prepararon catalizadores bimetalicos de MoO_x-VO_x/Al₂O₃ con un contenido del 7 % (m/m) de Mo y 15 % (m/m) de V, utilizando polvos de Al-O(OH) y calcinando la muestra en una atmósfera continua de oxígeno, según reportó [Alvarez-Amparán y col., 2015](#). Los contenidos de Mo y V fueron seleccionados de acuerdo a los resultados de la sección 4.7.1, los cuales mostraron que el catalizador bimetalico con un contenido del 5 % (m/m) de Mo y 15 % (m/m) de V fue el más activo en el proceso de ODS. Se utilizó Al-O(OH) como soporte catalítico debido a la mayor interacción Mo-soporte con Al-O(OH) y en consecuencia este hecho, podría generar una mayor dispersión de las especies de V, lo cual podría favorecer la actividad catalítica de ODS con los catalizadores bimetalicos. Sin embargo, los catalizadores de esta sección fueron preparados con 2 % (m/m)

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

de exceso en el contenido de Mo, con el propósito de evitar pérdida de Mo por inmersión de este elemento en la red de la Al_2O_3 formada en el proceso de calcinación.

Los catalizadores fueron reducidos parcialmente a temperaturas seleccionadas en un equipo de TPR, para tener catalizadores de $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes especies superficiales de Mo y V (especies con diferentes estados de oxidación). Además, fueron preparados catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, como catalizadores de referencia, utilizando el mismo soporte de Al-O(OH).

Los catalizadores fueron preparados en base al procedimiento descrito en el capítulo anterior (sección 3.1.7.2). Los catalizadores bimetálicos fueron etiquetados como MoV y de acuerdo a su temperatura de reducción. Los catalizadores monometálicos fueron etiquetados como Mo y V (según corresponda) y de acuerdo a su temperatura de reducción. Adicionalmente, los catalizadores sin tratamiento de reducción (solo calcinados) fueron etiquetados con la leyenda **cal**. La **Tabla 4.24** muestra los catalizadores preparados. Se muestran los catalizadores monometálicos, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, y los catalizadores bimetálicos, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, con sus respectivas reducciones parciales, así como también sus temperaturas y grados de reducción (obtenidos por el análisis cuantitativo de TPR):

La **Tabla 4.25** muestra los resultados cuantitativos de fisisorción de N_2 de los catalizadores calcinados y los catalizadores con el mayor grado de reducción. Puede ser observado que los catalizadores reducidos presentaron menor área superficial respecto al área superficial de los respectivos catalizadores calcinados; el área superficial de V550, Mo900 y MoV900 fue 33, 16 y 29 % menor respecto a Vcal, Mocal y MoVcal, respectivamente.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.24 Temperaturas y grado de reducción de los catalizadores

Catalizador	Temperatura de reducción (° C)	Grado de reducción del V (%) ^b	Grado de reducción del Mo (%) ^c
Vcal	s. r. ^a	0	-
V250	250	4	-
V300	300	16	-
V350	350	30	-
V400	400	56	-
V550	550	91	-
Mocal	s. r. ^a	-	0
Mo400	400	-	5
Mo500	500	-	5
Mo600	600	-	6
Mo700	700	-	35
Mo900	900	-	43
MoVcal	s. r. ^a	0	0
MoV400	400	62	6
MoV700	700	95	31
MoV900	900	95	40

^a s. r.: sin tratamiento de reducción, muestras solo calcinadas

^b tomando como referencia la reducción de V⁵⁺ to V³⁺

^c tomando como referencia la reducción de MoO₃ to Mo⁰

Tabla 4.25 Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
Vcal	217	0.732	144
V550	146	0.543	135
Mocal	307	0.813	122
Mo900	258	0.800	102
MoVcal	206	0.531	100
MoV900	147	0.312	83

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La disminución del área superficial fue resultado del reordenamiento de las fases activas, debido al tratamiento de reducción a alta temperatura en el equipo de TPR. El volumen de poro y el diámetro de poro promedio también disminuyeron en las muestras reducidas respecto las muestras calcinadas. En general, el tratamiento de reducción promovió un reordenamiento de las especies superficiales de MoO_x y VO_x , sin embargo, no se observó un cambio significativo en las propiedades texturales de las muestras reducidas.

Las cargas nominales de los catalizadores, determinadas por SEM-EDX, fueron muy cercanas a las cargas teóricas (14 % y 7 % para V y Mo, respectivamente). La **Figura 4.38** muestra la micrografía SEM-EDX del catalizador MoVcal, en donde se observa que las partículas de óxido soportado se encuentran en color más oscuro. Las partículas tuvieron un diámetro promedio de 2.5 - 3.7 μm , y se observa que se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el soporte, ya que no se observan aglomeraciones o clusters. Estos resultados concuerdan con los mapeos elementales (no mostrados) e indicaron que la distribución de VO_x y MoO_x en el soporte fue adecuada.

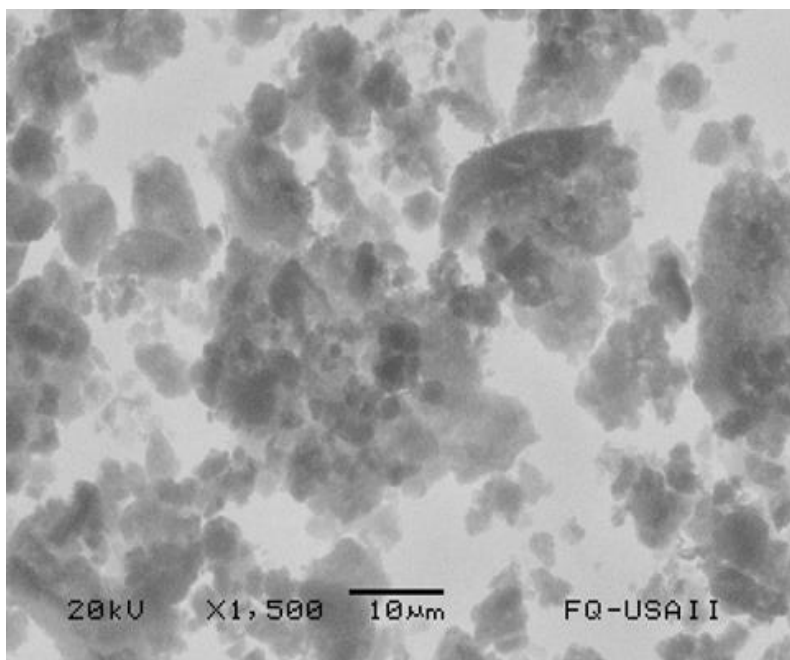


Figura 4.38 Micrografía de SEM-EDX de Mo5V15

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Los resultados de rayos-X (DRX) de los catalizadores (no mostrados) solo exhibieron los principales picos de difracción del soporte de γ -Al₂O₃ a 37°, 44° y 65° (JCPDS 10-0425). Los resultados de DRX junto con los resultados SEM-EDX sugirieron una buena dispersión de las fases activas sobre el soporte.

La **Figura 4.39** muestra los perfiles de TPR de los catalizadores Mo900, V550 y MoV900. El perfil de TPR de Mo900 presentó las dos zonas de reducción típicas de los catalizadores de Mo, la zona de reducción de baja temperatura, a una T_{max} de 350 °C, que corresponde a la reducción de las especies Mo_{oct}⁶⁺ a Mo_{oct}⁴⁺ y la zona de reducción de alta temperatura, a una T_{max} de 727 °C, que corresponde a los procesos de reducción de Mo_{oct}⁴⁺ a Mo⁰ y la reducción de Mo_{th}⁺⁶ a Mo_{th}⁴⁺. La T_{max} del pico de alta temperatura de Mo900 fue mayor que la T_{max} de catalizadores similares de MoO_x/Al₂O₃, indicando que las especies de MoO_x en el catalizador Mo900, con Al-O(OH) como soporte, tuvieron una mayor interacción con el soporte.

Se realizó la descomposición de la curva de TPR del catalizador Mo900, como se ha realizado anteriormente (sección 4.2), y por medio del análisis cuantitativo de los datos se determinó la relación de especies de Mo, Mo_{oct}⁶⁺ / Mo_{th}⁶⁺. El catalizador Mo900 presentó una relación de especies de Mo, Mo_{oct}⁶⁺ / Mo_{th}⁶⁺ = 0.13, el cual fue un valor típico (menor a 1) para catalizadores soportados de Mo de baja carga (**Alvarez-Amparán y col., 2015, 2016**). Sin embargo, la relación Mo_{oct}⁶⁺ / Mo_{th}⁶⁺, de este catalizador en Al-O(OH) fue menor que la relación de Mo_{oct}⁶⁺ / Mo_{th}⁶⁺ de catalizadores similares de Mo soportados en Al₂O₃, debido a la mayor cantidad de especies Mo_{th} en este catalizador con Al-O(OH) como soporte. Lo anterior puede ser explicado debido a la mayor interacción de las especies de Mo y los iones de Al en el proceso de la transformación de la Al-O(OH) a Al₂O₃ cuando el sistema fue calcinado a 600 °C.

La **Figura 4.39**, muestra el perfil TPR de V550, el cual presentó un pico de reducción a una T_{max} de 357 °C y el cual corresponde a la reducción de las especies V⁵⁺ a V³⁺ (**Alvarez-Amparán y col., 2012, 2016; Wachs y col., 2003**). Se observó un hombro a menor temperatura (~ 320 °C) de la T_{max} de V550, el cual indica la existencia de especies aisladas de V (**Reddy y col., 2004; Wachs y col., 2003**). La T_{max} de V550, utilizando Al-O(OH) como

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

soporte, fue menor que la T_{\max} de catalizadores de V soportados en Al_2O_3 , debido a una mejor dispersión de las especies VO_x en el soporte.

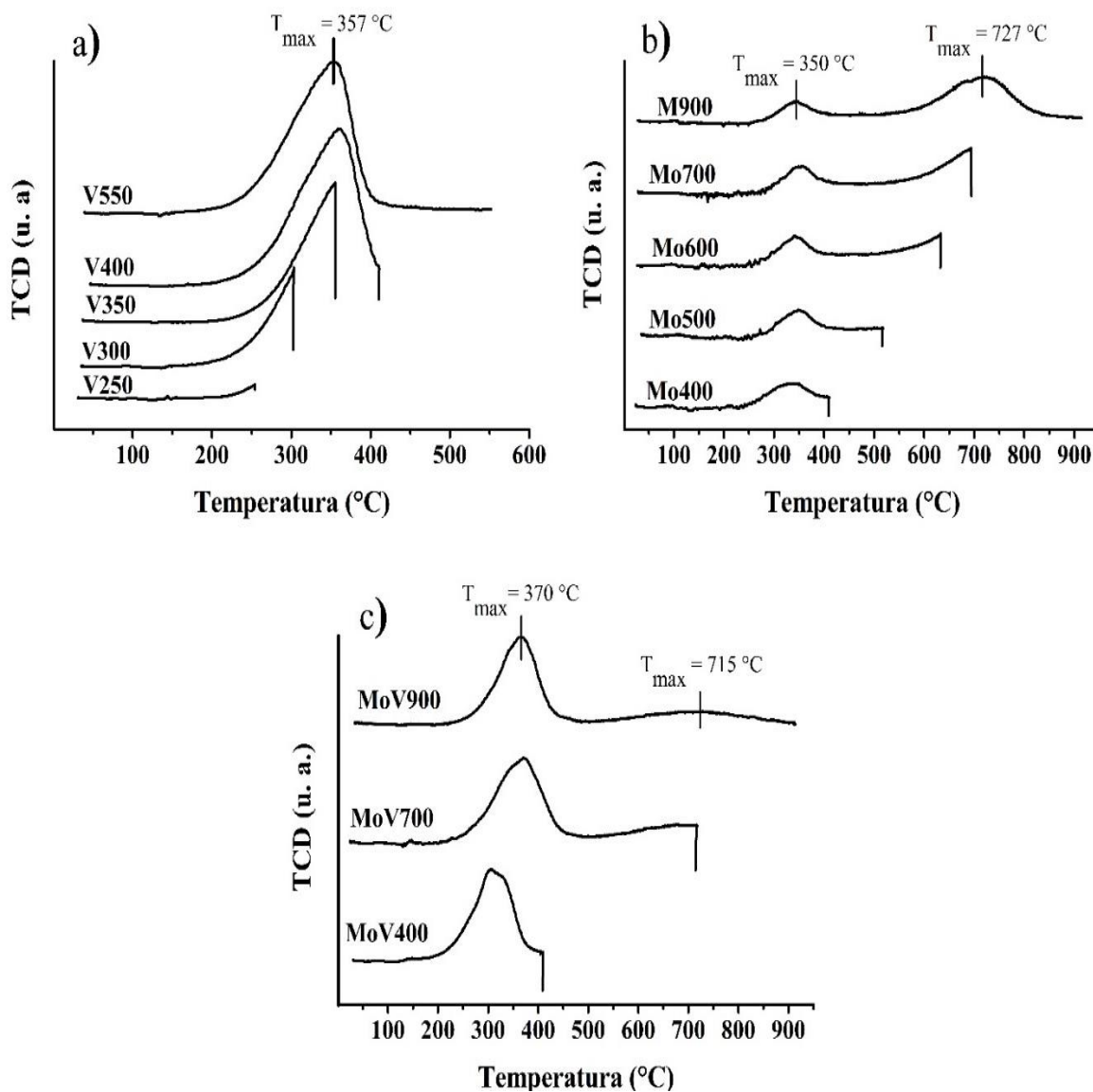


Figura 4.39 Perfiles de TPR de Mo900, V550 y MoV900

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Para el catalizador MoV900 (**Figura 4.39**) se puede apreciar la presencia de dos picos de reducción. El pico de baja temperatura, a una T_{\max} de 370 °C, corresponde a la reducción de las especies de V^{5+} a V^{3+} y a la reducción adicional de las especies Mo_{oct}^{6+} a Mo_{oct}^{4+} , el hombro observado en el pico de baja temperatura es debido a los procesos de reducción simultáneos descritos anteriormente. La T_{\max} del pico de baja temperatura (370 °C) fue mayor que la T_{\max} del catalizador V550 y Mo900, lo cual sugiere que el contacto entre MoO_x y VO_x promovió una interacción más fuerte con el soporte, como ha sido propuesto en la sección 4.7.1.

El pico de alta temperatura corresponde a los procesos de reducción de las especies Mo_{oct}^{4+} a Mo^0 y a la reducción de Mo_{th}^{6+} a Mo_{th}^{4+} . El análisis cuantitativo del área bajo las curvas de TPR mostró que la relación de especies de Mo, $Mo_{\text{oct}}^{6+} / Mo_{\text{th}}^{6+}$, fue 0.77. Dicha relación fue menor que el valor de la relación de especies $Mo_{\text{oct}}^{6+} / Mo_{\text{th}}^{6+}$ del catalizador Mo900, lo cual sugirió la menor generación de especies Mo_{oct} y/o un incremento en la cantidad de especies Mo_{th} en los catalizadores bimetalicos de MoO_x-VO_x/Al_2O_3 .

La **Tabla 4.24** muestra el grado de reducción de los catalizadores de Mo y V, el cual se determinado por medio del análisis cuantitativo de las curvas de TPR. Puede ser observado que el grado de reducción de V y Mo en los catalizadores monometálicos incrementa con el tratamiento de reducción a mayores temperaturas. Respecto a la reducción de las especies de Mo y V en los catalizadores bimetalicos, se aprecian tendencias de reducción similares a las observadas en los catalizadores monometálicos de VO_x/Al_2O_3 y MoO_x/Al_2O_3 . Por lo tanto, es probable que la interacción de MoO_x y VO_x sea débil, ya que el Mo no promovió la reducción del V y viceversa.

La **Tabla 4.26** muestra las energías de enlace XPS de los orbitales $V(2p_{3/2})$ y $Mo(3d_{5/2})$ para las correspondientes especies de vanadio y molibdeno. Las señales XPS de los catalizadores de Mo fueron descompuestas o deconvolucionadas en dos dobletes ($3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$) correspondientes a las señales XPS características de Mo.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.26 Energías de enlace V ($2p_{3/2}$) y Mo ($3d_{5/2}$) de los catalizadores a base de V y Mo

Catalizador	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)
	Mo^{6+}	Mo^{5+}	Mo^{4+}
Mocal	232.7	-	-
Mo400	232.7	231.8	-
Mo700	232.6	-	229.5
Mo900	232.1	-	228.5
MoVcal	232.8	-	-
MoV400	232.8	-	-
MoV700	232.9	-	230.0
MoV900	232.6	-	228.8
	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}
Vcal	517.6	-	-
V250	518.4	516.9	-
V300	519.2	517.9	-
V350	517.9	514.9	-
V400	517.7	516.6	-
V550	-	515.6	514.2
MoVcal	518.2	-	-
MoV400	517.3	-	-
MoV700	-	516.9	-
MoV900	-	516.8	-

En la **Figura 4.40** pueden ser observados los espectros XPS de los catalizadores seleccionados para mostrar el cambio de especiación de V y Mo con los tratamientos de reducción. El catalizador Mocal, sin tratamiento de reducción (ver **Figura 4.40, b**), presentó solo especies superficiales Mo^{6+} , debido a que MoO_3 fue el óxido generado después del tratamiento de calcinación. Con el tratamiento de reducción a 400 °C, los espectros XPS (ver **Tabla 4.26**) mostraron que especies Mo^{6+} y Mo^{5+} estuvieron presentes en el catalizador Mo400. El catalizador Mo700 presentó especies superficiales Mo^{6+} y Mo^{4+} . El catalizador de Mo con la mayor temperatura de reducción, Mo900, también mostró la presencia de especies

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

superficiales Mo^{6+} y Mo^{4+} , solo que en diferente proporción respecto a Mo700. Los valores de dispersión de los catalizadores de Mo, obtenidos por el análisis cuantitativo de los espectros XPS de los catalizadores, mostraron que la dispersión de Mo no cambio con el tratamiento de reducción (**Tabla 4.27**).

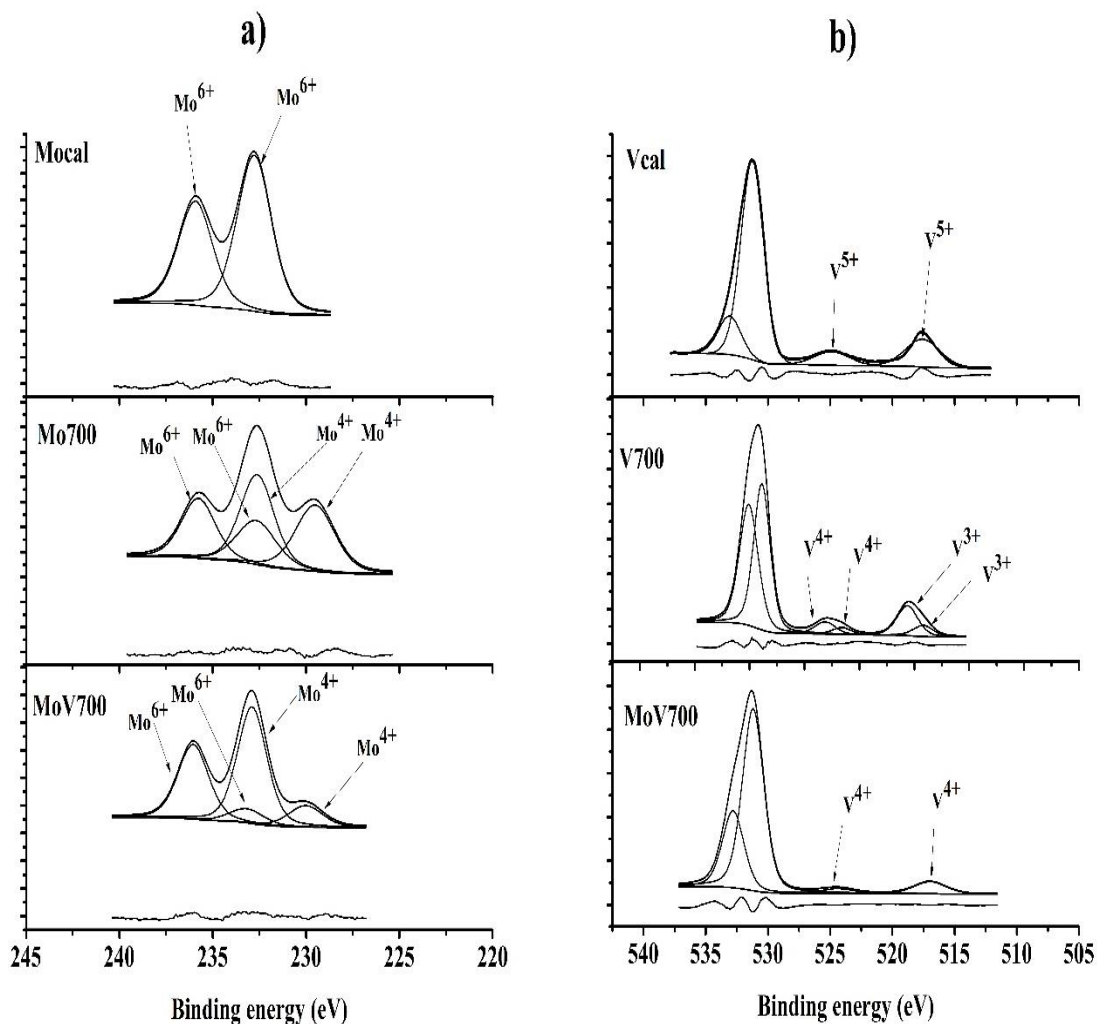


Figura 4.40 Espectros XPS de catalizadores seleccionados. a) cambio en la especiación de vanadio, b) cambio en la especiación de Mo

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Tabla 4.27 Valores de dispersión de los catalizadores

Catalizador	Dispersión de V V/(V+Al)	Dispersión de Mo Mo/(Mo+Al)
Mocal	-	0.043
Mo400	-	0.044
Mo700	-	0.037
Mo900	-	0.047
Vcal	0.082	-
V250	0.113	-
V300	0.117	-
V350	0.091	-
V400	0.090	-
V550	0.099	-
MoVcal	0.020	0.017
		<i>0.037*</i>
MoV400	0.052	0.019
		<i>0.070*</i>
MoV700	0.057	0.031
		<i>0.084*</i>
MoV900	0.043	0.020
		<i>0.062*</i>

*dispersión metálica total (Mo+V)/(Mo+V+Al)

Las señales XPS de los orbitales de V ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) y O (1s) fueron ajustadas en conjunto para un análisis preciso de las especies de V en los catalizadores a base de VO_x . Dependiendo del catalizador de V, fueron encontradas especies superficiales de V^{5+} , V^{4+} o V^{3+} . Se observa en la **Tabla 4.26** que la energía de enlace XPS del orbital V ($2p_{3/2}$) fue mayor cuando el estado de oxidación de las especies de vanadio fue mayor. La energía de enlace XPS de los catalizadores de vanadio ($V2p_{3/2}$) mostró la mayor predominancia de especies de vanadio con menor estado de oxidación cuando el grado de reducción fue mayor.

Se puede apreciar que solo especies superficiales V^{5+} se encontraron en el catalizador de vanadio sin reducción, Vcal (ver **Figura 4.40, a**). En todos los demás catalizadores de V, especies superficiales V^{5+} y V^{4+} se detectaron, siendo mayor la cantidad de especies V^{4+} en el catalizador V550.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

El catalizador V550 también mostró la presencia de especies superficiales V^{3+} . La reducción de V esta temperatura (550 °C) corresponde a la reducción total de V^{5+} a V^{3+} , sin embargo, las especies V^{3+} son inestables fuera de un ambiente reductor y pueden reoxidarse a especies V^{4+} o V^{3+} (Surnev y col., 2003). Al comparar los valores de dispersión de los catalizadores de V (ver **Tabla 4.27**), puede ser sugerido que el tratamiento de reducción no afecto la dispersión de las especies de V en los catalizadores.

Los espectros XPS de los catalizadores bimetálicos, MoO_x-VO_x/Al_2O_3 , mostraron resultados muy interesantes (ver **Tabla 4.26**). El catalizador MoVcal (sin tratamiento de reducción) mostró especies superficiales V^{5+} y Mo^{6+} . El catalizador MoV400 (catalizador bimetálico con el menor grado de reducción) también presentó especies superficiales V^{5+} y Mo^{6+} en el soporte, pero en diferente proporción respecto al catalizador MoVcal. El catalizador MoV700 presentó especies superficiales V^{4+} , Mo^{6+} y Mo^{4+} , indicando que las especies de MoO_x promovieron la reducción de las especies de VO_x , ya que las especies de Mo se encuentran parcialmente reducidas. El catalizador bimetálico reducido a 900 °C, MoV900, también presentó especies superficiales V^{4+} , Mo^{6+} y Mo^{4+} . Puede ser apreciado que la interacción MoO_x-VO_x promovió la reducción de las especies de V. Los valores de dispersión de vanadio y molibdeno en los catalizadores bimetálicos (ver **Tabla 4.27**) indicaron que la dispersión de vanadio y molibdeno se incrementa con el tratamiento de reducción hasta los 700 °C.

Cuando fueron comparados los valores de dispersión entre catalizadores monometálicos y bimetálicos, se observó que la dispersión de Mo disminuyó en menor proporción respecto a la dispersión de vanadio en los catalizadores bimetálicos, lo cual podría indicar que alguna cantidad de V superficial se incorporó al interior de la red de Al_2O_3 con el tratamiento de reducción, y el resto de las especies de V se distribuyeron de sobre las especies de Mo_{th} ; ya que los resultados de DRX y SEM-EDX no mostraron aglomeración de especies superficiales.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

Las constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores, utilizando H₂O₂ o TBHP como oxidantes, son mostradas en la **Tabla 4.28**. La tendencia de la reactividad de los compuestos de azufre con los tres grupos de catalizadores, MoO_x/Al₂O₃, VO_x/Al₂O₃ y MoO_x-VO_x/Al₂O₃, fue DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, independientemente del oxidante utilizado. Cuando H₂O₂ fue utilizado como oxidante en el proceso de ODS, el catalizador monometálico de vanadio más activo para la oxidación de DBT fue V250 seguido por V350. Las energías de enlace XPS mostraron que las especies superficiales V⁴⁺ y V⁵⁺ estuvieron presentes en ambos catalizadores de V, solo que en diferentes proporciones. Sin embargo, los resultados indicaron que la preponderancia de las especies V⁴⁺ podría ser favorable para oxidación del DBT.

Tabla 4.28 Constantes de rapidez de pseudo primer orden de los catalizadores

Catalizador	k's		
	DBT H ₂ O ₂ / TBHP	4-MDBT H ₂ O ₂ / TBHP	4,6-DMDBT H ₂ O ₂ / TBHP
Vcal	0.0341 / 0.0603	0.0297 / 0.0050	0.0230 / 0.0399
V250	0.0659 / 0.0674	0.0325 / 0.0670	0.0219 / 0.0605
V300	0.0241 / 0.0648	0.0201 / 0.0492	0.0139 / 0.0229
V350	0.0500 / 0.0561	0.0228 / 0.0446	0.0158 / 0.0280
V400	0.0290 / 0.0199	0.0275 / 0.0167	0.0195 / 0.0132
V550	0.0473 / 0.0101	0.0158 / 0.0090	0.0080 / 0.0065
AlO(OH) ^a	0.0025 / 0.0015	0.0017 / 0.0011	0.0011 / 0.0008
Al ₂ O ₃ ^b	0.0037 / 0.0027	0.0021 / 0.0015	0.0009 / 0.0005
Mocal	0.0496 / 0.0126	0.0485 / 0.0115	0.0442 / 0.0113
Mo400	0.0618 / 0.0075	0.0442 / 0.0055	0.0330 / 0.0036
Mo500	0.0606 / 0.0059	0.0401 / 0.0042	0.0304 / 0.0024
Mo600	0.0602 / 0.0057	0.0394 / 0.0037	0.0284 / 0.0020
Mo700	0.0765 / 0.0032	0.0477 / 0.0028	0.0332 / 0.0024
Mo900	0.0385 / 0.0023	0.0349 / 0.0021	0.0320 / 0.0020
MoVcal	0.1076 / 0.0418	0.0710 / 0.0301	0.0479 / 0.0156
MoV400	0.1262 / 0.0147	0.0654 / 0.0104	0.0392 / 0.0039
MoV700	0.1630 / 0.0061	0.1095 / 0.0052	0.0768 / 0.0035
MoV900	0.1356 / 0.0810	0.0869 / 0.0657	0.0589 / 0.0390

^a Pseudo-bohemita

^b Al₂O₃ proveniente de Al-O(OH) calcinada

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

El catalizador de V más activo para la oxidación de 4-MDBT fue V250 seguido por Vcal. El catalizador V250 mostró tener especies superficiales V^{4+} y V^{5+} y el catalizador Vcal mostró tener solo especies superficiales V^{5+} . El catalizador de V más activo para la oxidación de 4,6-DMDBT fue Vcal seguido de V250. Los resultados anteriores permitieron sugerir que la combinación de las especies superficiales V^{4+} y V^{5+} es activa para la oxidación de DBT y 4-MDBT. Las especies superficiales V^{5+} son las más activas para la oxidación de 4,6-DMDBT.

El catalizador más activo de Mo para la oxidación de DBT, utilizando H_2O_2 como oxidante, fue Mo700, el cual contiene especies superficiales Mo^{6+} y Mo^{4+} . El catalizador de Mo más activo para la oxidación de 4-MDBT fue Mocal seguido por Mo700. El catalizador más activo para la oxidación de 4,6-DMDBT fue Mocal, el cual solo presentó especies superficiales Mo^{6+} . Lo cual permitió sugerir que las especies superficiales Mo^{4+} son más activas para la oxidación de DBT y que las especies superficiales Mo^{6+} son más activas para la oxidación de 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

El catalizador bimetalico más activo para la oxidación de los tres compuestos de azufre fue MoV700 seguido por MoV900. Ambos catalizadores presentaron especies superficiales Mo^{6+} , Mo^{4+} y V^{4+} , sin embargo, MoV700 mostró mayor cantidad de estas especies en la superficie. Por lo tanto, la combinación de estas tres especies superficiales (Mo^{6+} , Mo^{4+} y V^{4+}) es activa para la oxidación de los DBTs. Los resultados de actividad catalítica, utilizando H_2O_2 como oxidante, mostraron que diferentes especies superficiales tuvieron distinta interacción con los compuestos de azufre, siendo las especies con mayor estado de oxidación las más activas para la oxidación de los compuestos de azufre más grandes.

El catalizador de V más activo, utilizando TBHP como oxidante, fue V250 para la oxidación de los tres compuestos de azufre. El segundo catalizador más activo para la oxidación de DBT y 4-MDBT fue V300. El catalizador de V sin reducción, Vcal, fue el segundo más activo para la oxidación de 4,6-DMDBT. Lo cual indicó que la combinación de especies superficiales V^{4+} y V^{5+} promueve la actividad catalítica hacia la oxidación de DBT y 4-MDBT. Se observó también que la presencia de especies superficiales V^{5+} promueve la oxidación de 4,6-DMDBT.

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

El catalizador de Mo más activo, utilizando TBHP como oxidante, para la oxidación de los tres compuestos de azufre fue Mocal seguido por Mo400. Los que indicó que las especies superficiales de Mo^{6+} o Mo^{4+} promueven la actividad catalítica de ODS para los tres compuestos de azufre.

El catalizador bimetalico más activo, con TBHP como oxidante, para la oxidación de los tres compuestos de azufre fue MoV900 seguido por MoVcal. Lo cual sugirió que la presencia de especies superficiales Mo^{6+} y V^{4+} promueven la actividad catalítica de ODS.

La discusión anterior acerca de la relación entre la actividad catalítica y el estado de oxidación de las especies superficiales de V y Mo, permitió sugerir que esta relación fue función del oxidante utilizado. Cuando H_2O_2 fue utilizado con los catalizadores monometálicos, la combinación de especies superficiales V^{5+} y V^{4+} , siendo predominante la presencia de especies V^{4+} , promueve la actividad catalítica para la oxidación de DBT y 4-MDBT; mientras que las especies Mo^{6+} promueven la actividad catalítica para la oxidación de 4,6-DMDBT. Con los catalizadores bimetalicos se observó que la combinación de especies superficiales Mo^{6+} , Mo^{4+} y V^{4+} promovió la actividad catalítica para la oxidación de los tres compuestos de azufre.

La actividad catalítica de los catalizadores monometálicos, con TBHP como oxidante, para la oxidación de DBT y 4-MDBT fue superior con especies superficiales de Mo en alto estado de oxidación (Mo^{6+} o Mo^{5+}) y con la combinación de especies superficiales V^{5+} y V^{4+} , pero siendo predominante la presencia de las especies V^{5+} . La actividad catalítica para la oxidación de 4,6-DMDBT fue superior con especies superficiales Mo^{6+} . Con los catalizadores bimetalicos las especies superficiales Mo^{6+} y V^{4+} promueven la actividad catalítica de ODS.

Con los catalizadores bimetalicos, utilizando H_2O_2 o TBHP como oxidante, las especies superficiales más activas para la oxidación de los tres compuestos de azufre fueron Mo^{6+} , Mo^{4+} y V^{4+} . Sin embargo, la mayor actividad catalítica con H_2O_2 sugirió que la presencia de una mayor cantidad de especies superficiales en alto estado de oxidación fue favorable para la actividad catalítica con H_2O_2 .

Capítulo 4. Discusión y análisis de resultados

La mayor actividad catalítica utilizando H_2O_2 o TBHP, podría ser explicada debido a la generación de diferentes especies Mo-V (Mo-O-V) debido a estructuras distorsionadas de MoO_x debido a la presencia de cationes de V, como ha sido mencionado por algunos autores para otros sistemas $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ (Dai y col., 2004; Bielanski y col., 1997). Por lo tanto, la combinación de diferentes especies superficiales de Mo y V con diferentes estados de oxidación, promovió la aparición de especies de Mo-V, las cuales mejoraron la actividad catalítica de ODS dependiendo del oxidante utilizado.

Conclusiones

Conclusiones

Se prepararon catalizadores a base de Mo y V, $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando polvos y pellets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y pseudo-bohemita (Al-O(OH)) como soportes catalíticos, y se evaluaron en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS) utilizando H_2O_2 y terbutil hidroperóxido (TBHP) como oxidantes.

Los resultados de actividad catalítica y caracterización de los catalizadores mostraron que el contenido de Mo de los catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuyó en el proceso de ODS, debido a la lixiviación de las especies de Mo, a causa de una débil interacción Mo-soporte. En este sentido, se determinó que la actividad catalítica total del proceso de ODS fue resultado de la contribución de la catálisis heterogénea y en la fase homogénea. Siendo las especies de Mo fuertemente ancladas al soporte, principalmente las especies de Mo_{th} , las responsables de la actividad catalítica heterogénea. Las especies lixiviadas de Mo presentaron actividad en fase homogénea de ODS debido principalmente a su solubilidad en el medio de reacción en forma de molibdatos, MoO_4^{2-} , y polimolibdatos, $\text{MoO}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Sin embargo, la contribución de la catálisis heterogénea fue la más importante en el proceso de ODS.

Los catalizadores bimetálicos a base de Mo y V, $\text{MoO}_x\text{-VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, presentaron mayor actividad catalítica respecto a los catalizadores monometálicos de $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando H_2O_2 como agente oxidante. Debido principalmente a la generación de especies Mo_{th} y/o a la disminución de las especies de Mo_{oct} respecto a los catalizadores monometálicos de Mo ($\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$), lo cual promueve mayor interacción de las especies de Mo con el soporte y una mejor distribución de las especies de V en el soporte, principalmente como especies aisladas de V. Se observó un efecto de promoción a causa de la interacción de las especies $\text{MoO}_x\text{-VO}_x$ en el soporte, a causa de la generación de especies Mo-V con alta actividad en el proceso de ODS.

Conclusiones

La actividad de los catalizadores bimetalicos se promovió por la presencia de especies superficiales Mo^{6+} , Mo^{4+} y V^{4+} utilizando H_2O_2 como oxidante. Fue sugerido que la generación de especies de Mo-V en alto estado de oxidación favorece la formación de enlaces superficiales altamente polarizables, los cuales favorecen la formación de los compuestos peroxocomplejos u oxocomplejos en la superficie del catalizador y por lo tanto la actividad catalítica de ODS.

Se observó que la reactividad de los compuestos de azufre fue dependiente de las diferentes especies superficiales de Mo y V en el catalizador, ya que moléculas de azufre de mayor tamaño (como 4-MDBT y 4,6-DMDBT) fueron más reactivas con especies de Mo y V en alto estado de oxidación y moléculas más pequeñas como el DBT fueron más reactivas con especies superficiales de Mo y V con bajo estado de oxidación. Lo cual puede ser explicado en base a la accesibilidad de las moléculas de azufre al sitio catalítico. Las especies de V y Mo en alto estado de oxidación (por ejemplo, Mo^{6+} o V^{5+}) son especies de volumen pequeño respecto a especies de Mo y V con bajo estado de oxidación (por ejemplo, Mo^{4+} o V^{3+}). Así entonces, la especie oxidante generada en la superficie del catalizador (peroxocomplejos u oxocomplejos), debido a la interacción del oxidante y las especies superficiales de Mo y V, podría interaccionar con las especies de azufre en función de su tamaño/volumen. Por lo tanto, las moléculas de azufre de mayor tamaño (como 4-MDBT y 4,6-DMDBT), serían más accesibles a las especies oxidantes más pequeñas generadas en la superficie del catalizador, disminuyendo de esta manera el efecto estérico presente en las moléculas con grupos sustituyentes. La molécula del DBT al tener menos problemas de tipo estérico, respecto a moléculas con grupos sustituyentes, podría ser accesible con facilidad a especies del tipo peroxocomplejo de mayor tamaño.

Referencias

Referencias

- M.A. **Alvarez-Amparán**, L. Cedeño-Caero. *MoOx-VOx based catalysts for the oxidative desulfurization of refractory compounds: Influence of MoOx-VOx interaction on the catalytic performance*. Catal Today, (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.002>
- M.A. **Alvarez-Amparán**, L. Cedeño-Caero. *Efecto del hidróperoxido de cumeno sobre la desulfuración oxidativa*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 13(3) (2014) 787-797
- M.A. **Alvarez-Amparán**, L. Cedeño-Caero. *Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VO_x/ZrO₂-Al₂O₃*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 11(3) (2012) 431-438
- M.A. **Alvarez-Amparan**, J. Rodriguez-Gomeztagle, L. Cedeño-Caero. *Efecto del método de preparación de catalizadores de MoO₃ /Al₂O₃ para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo*. Superficies y Vacío, 28 (2015) 40-47
- L. **Alves**, S.M. Paixao, R. Pacheco, A.F. Ferreira, C.M. Silva. *Biodesulphurization of fossil fuels: energy, emissions and cost analysis*. RSC Adv, 5 (2015) 34047–34057
- A.V. **Anisimov**, A.V. Tarakanova. *Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw*. Materials Russ J Gen Chem, 79(6) (2009) 1264–1273
- **a) P. Arnoldy**, M.C. Franken, B. Scheffer, J.A. Moulijn. *Temperature-programmed reduction of CoOMoO₃Al₂O₃ catalysts*. J Catal, 96 (1985) 381–395
- **b) P. Arnoldy**, J.C.M. de Jonge, J.A. Moulijn. *Temperature-Programmed Reduction of MoO₃ and MoO₂*. J Phys Chem, 89(21) 4517-4526
- I.V. **Babich**, J.A. Moulijn. *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*. Fuel, 82 (2003) 607–631
- B.H. **Babu**, K.T.V Rao, M. Surendar, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah. *Influence of promoters on the structural and catalytic functionalities of V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for*

Referencias

- the ammoxidation of ortho-chlorotoluene*. *Reac Kinet Mech Cat*, 114 (2015) 121–134
- P.J. **Bailes**, *Solvent extraction in an electrostatic field*. *Ind Eng Chem*. 20 (1981) 564–570
 - W.A.W.A. **Bakar**, R. Ali, A.A.A. Kadir, W.N.A.W. Mokhtar. *Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel*. *Fuel Process Technol*, 101 (2012) 78–84
 - M.A. **Bañares**, S.J. Khatib. *Structure–activity relationships in alumina-supported molybdena–vanadia catalysts for propane oxidative dehydrogenation*. *Catal Today*, 96 (2004) 251–257
 - J.S. **Becerra-Hernández**, H. Gómez-Bernal, J.F. Navarro-Amador, L. Cedeño-Caero. *Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V_2O_5* . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3) (2006) 301-310
 - A. **Bielanski**, M. Najbar. *V_2O_5 - MoO_3 catalysts for benzene oxidation*. *Appl Catal A-Gen*, 157 (1997) 223-261
 - M. **Booth**, J.G. Buglass, J.F. Unsworth, *Top Catal*. 16/17 (2001) 39–46
 - S.E. **Bonde**, D. Chapados, W.L. Gore, G. Dolbear, E. Skov, NPRA (2000) AM-00-25
 - J.F. **Brennecke**, E.J. Magin, *AIChE J*. 47 (2001) 2384–2389
 - M. **Breysse**, M.G. Djega, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire. *Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges*. *Catal Today*, 84 (2003) 129–138
 - G. **Brown**. *Química Cuantitativa*. Editorial Reverté, 1977, pp.320

Referencias

- C.V. **Caceres**, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, M.N. Blanco, H.J. Thomas. *Preparation and characterization of equilibrium adsorption-prepared molybdena-alumina catalysts*. J Catal., 95(2) (1985) 501–511
- J.M. **Campos-Martin**, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro. *Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels*. J Chem Technol Biotechnol, 85 (2010) 879–890
- **a)** L. **Cedeño-Caero**, E. Hernández, F. Pedraza, F. Murrieta. *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst*. Catal Today, 107–108 (2005) 564–569
- **b)** L. **Cedeño-Caero**, E. Martínez-Abarca, M. Gómez-Díaz, F. Pedraza-Archila. *Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 4 (2005) 241-252
- L. **Cedeño-Caero**, H. Gomez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H.D. Guerra-Gomez, R. Cuevas-Garcia. *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts*. Catal Today, 133–135 (2008) 244–254
- L. **Cedeño-Caero**, J.F. Navarro A., A. Gutiérrez-Alejandre. *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction–oxidation process*. Catal Today, 116 (2006) 562–568
- L. **Cedeño-Caero**, M. Ramos, M. Méndez, J. Ramírez. *Oxidative desulfurization of dibenzothiophene compounds with titania based catalysts*. Catal Today, 172 (2011) 189–94
- L. **Cedeño-Caero**. *Catalizadores para hidrotatamiento soportados en alúmina y titania Preparación, Caracterización y Activación*. Editorial Académica española, Saarbruken / Deutschland, Alemania, 2012

Referencias

- L. **Cedeño-Caero**, M.A. Alvarez-Amparan. *Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds*. *Reac Kinet Mech Cat*, 113(1) (2014) 115-131.
- J. **Chang**, A. Wang, J. Liu, X. Li, Y. Hu. *Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on MoO₃/SiO₂ modified with alkaline earth metals*. *Catal Today*, 149 (2010) 122–126
- R. **Chang**. *Química*. McGraw-Hill. 4ª Edición, México, 1992, pp. 1052.
- K.V.R. **Chary**, C.P. Kumar, K.R. Reddy, T. Bhaskar, T. Rajiah. *Characterization and catalytic properties of MoO₃-V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts*. *Catal Commun*, 3 (2002) 7–13
- J. **Chastain**, R C. King Jr. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc, Minnesota, United States of America, 1995
- a) **Chica**, G. Gatti, B. Moden, L. Marchese, E. Iglesia. *Selective Catalytic Oxidation of Organosulfur Compounds with tert-Butyl Hydroperoxide*. *Chem Eur J*, 12 (2006) 1960-1967
- b) **Chica**, A. Corma, M.E. Dómine. *Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor*. *J Catal*, 242 (2006) 299–308
- M. **Che**, J.C. Védrine. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts – From Structure to Surface Reactivity*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Germany, 2012.
- F.M. **Collins**, A.R. Lucy, C. Sharp. *Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis*. *J Mol Catal*, 117 (1997) 397-403
- R.N. **Colville**, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren. *The transport sector as a source of air pollution*. *Atmos Environ*, 35 (2001) 1537–1565
- M. **Cullen**, A. Avidan. NPRA, AM-01-55. 2001

Referencias

- H. **Dai**, A.T. Bell, E. Iglesia. *Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidative dehydrogenation of propane*. J Catal 2004, 221(2): 491–499
- L. **Fabián-Mijangos**, L. Cedeño-Caero. *V Loading Effect on V₂O₅/ZrO₂ Catalysts for Oxidative Desulfurization*. Ind Eng Chem Res, 50 (2011) 2659–2664
- M. **Feng**. *Review on Recent Patents in Sulfur Removal from Liquid Fuels by Oxidative Desulfurization (ODS) Process*. Recent Pat Chem Eng, 3 (2010) 30-37
- J.L. **García-Gutiérrez**, G.A. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevara, F. Jiménez-Cruz. *Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity*. Appl Catal A-Gen, 334 (2008) 366–373
- J.L. **García-Gutiérrez**, G.A. Fuentes, M.E. Hernandez Teran, P. García, F. Murrieta, J. Navarrete, F. Jiménez-Cruz. *Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H₂O₂ catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al₂O₃*. Appl Catal A-Gen, 334 (2006) 366–373
- J.L. **García-Gutiérrez**, I.P. Lozano, F. Hernández-Pérez, G.C. Laredo, F. Jimenez-Cruz. *R & D in Oxidative Desulfurization of Fuels Technologies: From Chemistry to Patents*. Recent Pat Chem Eng, 5 (2012) 174-196
- A. **García-Vila**, R. Cuevas-García, J. Ramírez, I. Puente Lee. *Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalysts for Maya crude improvement*. Catal Today, 220-222(2014) 310-317
- H. **Gómez-Bernal**, L. Cedeño-Caero. *Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de los compuestos dibenzotiofénicos del diesel*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5(3) (2006) 269-277
- H. **Gómez-Bernal**, L. Cedeño-Caero. *Solvent Effects During Oxidation-Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels*. Int J Chem React, Eng. 3 (2005) A28

Referencias

- H. **Gómez-Bernal**, L. Cedeño-Caero, Aída Gutiérrez-Alejandre. *Liquid phase oxidation of dibenzothiophene with alumina-supported vanadium oxide catalysts: An alternative to deep desulfurization of diesel*. Catal Today, 142 (2009) 227–233
- O. **González-García**, L. Cedeño-Caero. *V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel*. Catal Today, 148 (2009) 42–48
- O. **González-García**, L. Cedeño-Caero. *V-Mo based catalysts for ods of diesel fuel. Part II. Catalytic performance and stability after redox cycles*. Catal Today, 150 (2010) 237–243
- C.D. **Gosling**, V.A. Gembicki, R.M. Gatan, A. Cavanna, D. Molinari. NPRA, AM-04-48. 2004
- L. **Götze**, O. Bailer, P. Moritz, C. von Scala. *Reactive distillation with KATAPAK®*. Catal Today, 69 (2001) 201–208
- S.J **Gregg**, K.S.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, Londres, 1982
- K.G. **Knudsen**, B.H. Cooper, H. Topsøe. *Catalyst and process technologies for ultralow sulfur diesel*. Appl Catal A: Gen, 189 (1999) 205-215
- **Hart World Refining and Fuel Service**, <http://www.hartwrfs.com/>
- M.L. **Hernandez-Pichardo**, L. Cedeño-Caero. *Caracterización de Catalizadores*. CreateSpace, 2011
- J.D. **Holbrey**, M.I. Lopez, G. Rothenberg, K.R. Seddon, G. Silvero, X. Zheng. *Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency*. Green Chem, 10 (2008) 87–92
- H. **Hoshi**, H. Hayashi, Toyota Tech Rev. 53 (2004) 10–15
- M. **Houalla**, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D. Beer. *Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo γ -Al₂O₃*. J Catal, 61 (1980) 523–527

Referencias

- R. **Huirache-Acuña**, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhault, E.M. Rivera-Muñoz. *Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors*. Catal Today, 250 (2015) 28-37
- K. **Hyoung-Lim**, P. Hea-Kyung. *Characterization of $MoO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3* . J Ind Eng Chem, 19 (2013) 73–79
- A. **Ishihara**, D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E.W. Qian, T. Kabe. *Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process*. Appl Catal A-gen, 279 (2005) 279–287.
- Z. **Ismagilov**, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, O.R. Koseoglu. *Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels*. Catal Rev, 53(3) (2011) 199-255
- E. **Ito**, J. Rob van Veen. *On novel processes for removing sulphur from refinery streams*. Catal Today, 116 (2006) 446–460
- R.C. **Iwamoto**, J. Grimblot. *Influence of phosphorus on the properties of alumina-based Hydrotreating Catalysts*. Adv Catal, 44(1999) 417-503
- H. **Jezirowski**, H. Knozinger. *Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts*. J Phys Chem, 83 (1979) 1166–1173
- Y. **Jia**, G. Li, G. Ning. *Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H_2O_2 catalyzed by $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ under mild and solvent free conditions*. Fuel Process Technol, 92 (2011) 106–111
- Z. **Jiang**, H. Lü, Y. Zhang, C. Li. *Oxidative Desulfurization of Fuel Oils*. Chin J Catal, 32 (2011) 707–715
- C. **Komintarachat**, W. Trakarnpruk. *Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates*. Ind Eng Chem Res, 45 (2006) 1853-1856

Referencias

- J. Kwang-Eun, K. Tae-Wan, K. Joo-Wan, C. Ho-Jeong, K. Chul-Ung, P. Young-Kwon, J. Soon-Yong. *Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel*. Korean J. Chem. Eng, 30(3) (2013) 509-517
- R.E. Levy, A.S. Rappas, S.J. Decanio, V.P. Nero. NPRA, AM-01-10. 2001
- J. Leyrer, M. I. Zaki, H. Knozinger. *Solid/solid interactions. Monolayer formation in molybdenum trioxide-alumina physical mixtures*. J Phys Chem, 90(20) (1986) 4775-4780
- C. Li, Z.X. Jiang, J.B. Gao, Y.X. Yang, S.J. Wang, F.P. Tian, F.X. Sun, X.P. Sun, P.L. Ying, C.R. Han, Chem-Eur J. 10 (2004) 2277
- F.J. Liotta, Y. Han. NPRA, AM-03-23. 2003
- R. López-Cordero, F.J.G. Llambias, A.L. Agudo. *Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading*. Appl Catal, 74 (1991) 125–136
- R. López-Cordero, A. López-Agudo. *Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts*. Appl Catal A-Gen, 202 (2000) 23–35
- H.Y. Lü, J.B. Gao, Z.X. Jiang, F. Jing, Y.X. Yan, G. Wang, C. Li. *Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆] catalyst assembled in emulsion droplets*. J Catal, 239 (2006) 369-375
- X. Ma, L. Sun, C. Song. *A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catal Today, 77 (2002) 107-116
- S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana, P. Rayo. *Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude*. Catal Today, 109 (2005) 42–48

Referencias

- P.F. **Meier**, L.E. Reed, G.J. Greenwood, *Hydrocarbon Eng.* 1 (2001) 1-26.
- V. **Meille**, E. Schulz, M. Vrinat, M. Lemaire. *A new route towards deep desulfurization: selective charge transfer complex formation.* *Chem Commun*, 3 (1998) 305-306
- G. **Mestl**, T.K.K. Srinivasan. *Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides.* *Catal Rev*, 40(4) (1998) 451-570
- A. **Milenkovic**, E. Schulz, V. Meille, D. Loffreda, M. Forissier, M. Vrinat, P. Sautet, M. Lemaire. *Selective Elimination of Alkyldibenzothiophenes from Gas Oil by Formation of Insoluble Charge-Transfer Complexes.* *Energ Fuels*, 13 (1999) 881-887
- B. **Mitra**, I.E. Wachs, G. Deo. *Promotion of the propane ODH reaction over supported V₂O₅/Al₂O₃ catalyst with secondary surface metal oxide additives.* *J Catal*, 240 (2006) 151–159
- I. **Mochida**, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda. *Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts.* *Catal Today*, 29 (1996) 185-189
- G. **Mohebbali**, A. Ball. *Biocatalytic Desulfurization (BDS) of Petrodiesel Fuels.* *Microbiology (UK)*, 154 (2008) 2169–2183
- D.J. **Monticello**. *Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates.* *Curr Opin Biotech*, 11 (2000) 540–546
- J.F. **Navarro-Amador**, H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero. *Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados.* *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3) (2006) 293-300
- J.W. **Niemantsverdriet**, *Spectroscopy in Catalysis An Introduction.* Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim Germany, 2000
- **OECD/IEA**, Organisation for Economic Co-operation and Development/International Energy Agency. *World Energy Outlook.* OECD/IEA, Paris France, 2009.

Referencias

- S. **Otsuki**, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe. *Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction*. *Energ Fuel*, 14 (2000) 1232–1239
- **Petróleos Mexicanos**. *Anuario Estadístico 2014*. México, 2014
- V.V.D.N. **Prasad**, J. Kwang-Eun, C. Ho-Jeong, K. Chul-Ung, J. Soon-Yong. *Oxidative desulfurization of 4,6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts*. *Catal Commun*, 9 (2008) 1966–1969
- E.W. **Qian**. *Development of novel nonhydrogenation Desulfurization process - Oxidative desulfurization of distillate-*. *J Jpn Petrol Inst*, 51(1) (2008) 14-31
- J. **Ramírez**, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Sánchez-Minero, V. Macías-Alcántara, P. Castillo-Villalón, L. Oliviero, F. Maugé. *HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀*. *Energ Fuel*, 26 (2012) 773–782
- L.F. **Ramírez-Verduzco**, J.A. De los Reyes, E. Torres-García. *Solvent Effect in Homogeneous and Heterogeneous Reactions To Remove Dibenzothiophene by an Oxidation-Extraction Scheme*. *Ind Eng Chem Res*, 47 (2008) 5353–5361
- M.A. **Ramos-Luna**, L. Cedeño-Caero. *Effect of Sulfates and Reduced-Vanadium Species on Oxidative Desulfurization (ODS) with V₂O₅/TiO₂ Catalysts*. *Ind Eng Chem Res*, 50 (2011) 2641–2649
- T.V. **Rao**, B. Sain, S. Kofola, B.R. Nautiyal, Y.K. Sharma, S.M. Nanoti, M.O. Garg. *Oxidative Desulfurization of HDS Diesel Using the Aldehyde/Molecular Oxygen Oxidation System*. *Energ Fuel*, 21 (2007) 3420-3424
- E.P. **Reddy**, R.S. Varma. *Preparation, characterization, and activity of Al₂O₃-supported V₂O₅ catalysts*. *J Catal*, 221 (2004) 93–101
- J.R. **Regalbuto**, H. Jin-Wook. *Corrected procedure and consistent interpretation for temperature programmed reduction of supported MoO₃*. *Catal Lett*, 29 (1994) 189-207

Referencias

- A. **Romero-Galarza**, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez. *Analysis of the promotion of CoMoP/Al₂O₃ HDS catalysts prepared from a reduced H–P–Mo heteropolyacid Co salt*. Journal Catal, 280 (2011) 230-238
- H. **Schulz**, W. Böhringer, P. Waller, F. Ousmanov, P. Waller. *Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics*. Catal. Today, 49 (1999) 87-97
- **Secretaría de Energía**. *Perspectiva del Mercado de Crudo de Petróleo 2010-2025*. México, 2011.
- **SEMARNAT-SENER-SCFI**. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”. 2005, www.dof.gob.mx
- R. **Shafi**, G.J. Hutchings. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*. Catal Today, 59 (2000) 423–442
- Y. **Shiraishi**, Y. Taki, T. Hirai, I. Komasaawa. *A Novel Desulfurization Process for Fuel Oils Based on the Formation and Subsequent Precipitation of S-Alkylsulfonium Salts. 1. Light Oil Feedstocks*. Ind Eng Chem Res, 40 (2001) 1213-1224
- S.T. **Sie**. *Reaction order and role of hydrogen sulfide in deep hydrodesulfurization of gas oils: consequences for industrial reactor configuration*. Fuel Process Technol, 61 (1999) 149-171
- J.M. **Smith**. *Ingeniería de la cinética química*. McGraw-Hill. 6ta. Edición, México, 1991
- D. **Solis**, J. Ramírez, R. Cuevas, R. Contreras, T. Cortéz, M. Aguilar. *Synthesis and Characterization of CoMo/Al₂O₃-MgO-(X) catalysts doped with alkaline oxides (K, Li)*. Superficies y Vacío, 20(4) (2007) 19-26
- B. **Solsona**, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepción, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vázquez, M.T. Navarro. *Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane*. Catal Today, 117 (2006) 228–233

Referencias

- C. **Song**. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catal Today, 86 (2003) 211–263
- A. **Stanislaus**, A. Marafi, M.S. Rana. *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*. Catal Today, 153 (2010) 1–68
- A. **Stanislaus**, M. Absi-Halabi, K. Al-Doloma. *Effect of phosphorus on the acidity of γ -alumina and on the thermal stability of γ -alumina supported nickel–molybdenum hydrotreating catalysts*. Appl catal, 39(1988) 239-253
- V.C. **Srivastava**. *An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels*. RSC Adv, 2 (2012) 759–783
- S. **Suga**, A. Sekiyama. *Photoelectron Spectroscopy Bulk and Surface Electronic Structures*. Springer Series in Optical Sciences Volume 176, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014
- S. **Surnev**, M.G. Ramsey, F.P. Netzer. *Vanadium oxide surface studies*. Prog Surf Sci, 73(2003) 117–165
- P.S. **Tam**, J.R. Kittrell, J.W. Eldridge. *Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield*. Ind Eng Chem Res, 29 (1990) 321-324
- M. **Te**, C. Frairbridge, Z. Ring. *Oxidation Reactivities of Dibenzothiophenes in Polyoxometalate/ H_2O_2 and Formic Acid/ H_2O_2 Systems*. Appl Catal A-Gen, 219 (2001) 267-280
- M.T. **Timko**, E. Schmois, P. Patwardhan, Y. Kida, C.A. Class, W.H. Green, R.K. Nelson, C.M. Reddy. *Response of Different Types of Sulfur Compounds to Oxidative Desulfurization of Jet Fuel*. Energ Fuel. 28 (2014) 2977-2983
- M.T. **Timko**, J.A. Wang, J. Burgess, P. Kracke, L. Gonzalez, C. Jaye, D.A. Fischer. *Roles of surface chemistry and structural defects of activated carbons in the oxidative desulfurization of benzothiophenes*. Fuel 163, (2016) 223–231

Referencias

- H. **Topsøe**, K.G. Knudsen, L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen. *Advances in deep desulfurization*. Stud Surf Sci and Catal, 121 (1999) 13-22
- A. **Galano**, G. Rodriguez-Gattorno, E. Torres-García. *A combined theoretical-experimental study on the acidity of WO_x-ZrO₂ systems*. Phys Chem Chem Phys, 10 (2008) 4181-4188
- G. **Rodriguez-Gattorno**, A. Galano, E. Torres-García. *Surface acid-basic properties of WO_x-ZrO₂ and catalytic efficiency in oxidative desulfurization*. Appl Catal B: Environ, 92 (2009) 1-8
- T. **Toru**, I. Shin-ichi, W. Yukitaka. *Deep hydrodesulfurization process for diesel oil*. Catal Today, 39 (1997) 69-75
- U. **Arellano**, J.M. Shen, J.A. Wang, M.T. Timko, L.F. Chen, J.T. Vázquez Rodríguez, M. Asomoza, A. Estrella, O.A. González Vargas, M.E. Llanos. *Dibenzothiophene oxidation in a model diesel fuel using CuO/GC catalysts and H₂O₂ in the presence of acetic acid under acidic condition*. Fuel, 149 (2015) 15-25
- G.G. **Valdivia**, C.S. Domínguez. *La crisis del petróleo en México*. Sección mexicana club roma, instituto tecnológico de monterrey y foro científico y tecnológico. México, 2008.
- T. **Viveros-García**, J.A. Ochoa-Tapia, R. Lobo-Oehmichen, J.A. de los Reyes-Heredia, E.S. Pérez-Cisneros. *Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production*. Chem Eng J, 106(2) (2005) 119-131
- S. **Velu**, X. Ma, C. Song. Am Chem Soc, Div. Fuel Chem. Prepr. 47 (2002) 447
- I.E. **Wachs**, L.E. Briand, J. Jih-Mirn, L. Burcham, X. Gao. *Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides*. Catal Today, 57 (2000) 323-330
- I.E. **Wachs**, Y. Chen, J. Jehng, L. Briand, T. Tanaka. *Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides*. Catal Today, 78 (2003) 13-24

Referencias

- C.D. **Wagner**, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota United States of America, 1979
- D. **Wang**, E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe. *Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide*. Appl Catal A-Gen, 253(1) (2003) 91–99
- W. **Wang**, S. Wang, Y. Wang, H. Liu, Z. Wang. *A new approach to deep desulfurization of gasoline by electrochemically catalytic oxidation and extraction*. Fuel Process Technol, 88 (2007) 1002
- R. **Wang**, G. Zhang, H. Zhao. *Polyoxometalate as effective catalyst for the deep desulfurization of diesel oil*. Catal Today, 149 (2010) 117–121
- B.M. **Weckhuysen**, D.E. Keller. *Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*. Catal Today, 78 (2003) 25-46
- L.**Wen-Hen**, Y. Hsiao-Yen, W. Guor-Tzo. *One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids*. Green Chem, 5 (2003) 639–642
- D.D. **Whitehurst**, I. Isoda, I. Mochida. *Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds*. Adv Catal, 42 (1998) 345–357
- Z. **Xinrui**, Z. Caixia, Y. Jinzong, Z. Shufen. *Catalytic Oxidation of Dibenzothiophene Using Cyclohexanone Peroxide*. Energ Fuels, 21(1) (2007) 7-10
- X. **Zhou**, H. Gai, J. Wang, S. Zhang, J. Yang. *Oxidation of Benzothiophenes Using Tert-amyl Hydroperoxide*. Chinese J Chem Eng, 17:2 (2009) 189-194

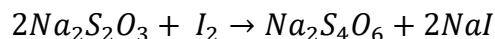
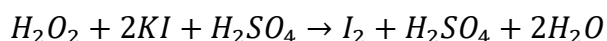
Apéndice A

Técnicas de titulación

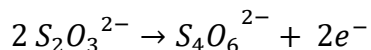
IODOMETRÍA^h

La titulación iodométrica se utiliza para valorar la cantidad de agente oxidante (H_2O_2) que se tiene en el sistema de reacción a los diferentes tiempos de muestreo. La iodometría es una reacción de titulación indirecta debido a que se titula al I_2 generado como intermediario, de ahí el nombre de la técnica de titulación. En los métodos indirectos se hace reaccionar el agente oxidante para producir un intermediario que se valora con un reductor estándar.

Las reacciones involucradas en la iodometría son las siguientes:



El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) reacciona con los iones yoduro, de una solución de KI, en un medio ácido (H_2SO_4) para dar I_2 . El yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$), el cual es un agente reductor de fuerza media, y se produce el ion tetratiónato $S_4O_6^{2-}$ debido a la oxidación del ion tiosulfato $S_2O_3^{2-}$.



Al conocer el volumen consumido de $Na_2S_2O_3$ así como su concentración, es posible determinar la cantidad de I_2 generado y por lo tanto la cantidad de H_2O_2 inicial que reacciona con la solución de KI.

Al valorar la solución de I_2 con la solución de $Na_2S_2O_3$, se sabrá el punto de equivalencia de la valoración debido al cambio de coloración de la solución de I_2 , ya que la solución de I_2 tiene un color amarillento al inicio y al volverse incolora es indicativo del punto de

^h Brown, 1977

Apéndice A. Técnicas de titulación

equivalencia. Sin embargo, en las titulaciones de soluciones que incluyen I_2 se utiliza comúnmente una suspensión de almidón como indicador, debido a la formación de un complejo con un color azul intenso al contacto del yodo con el almidón.

Sustancias necesarias para la iodometría:

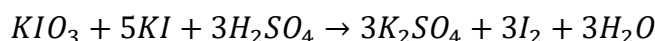
- ❖ Ácido sulfúrico 1:20. Este se prepara disolviendo 50 mL de H_2SO_4 en 1 L de agua destilada.

- ❖ Yoduro de potasio. Se diluyen 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.

- ❖ Molibdato de amonio al 20% (cataliza la reacción a I_2). Se prepara disolviendo 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.

- ❖ Indicador de almidón. Se prepara disolviendo 0.1 g de almidón comercial en 50 mL de agua destilada hirviendo, la solución se deja en ebullición durante unos minutos y se deja enfriar.

- ❖ Tiosulfato de sodio. Se disuelven 25 g de tiosulfato de sodio y se afora a un litro. Esta solución se hace con agua hervida para eliminar el gas carbónico, se agrega 0.1 g de carbonato de sodio anhidro, esta solución se guarda en un frasco oscuro debido a que se descompone rápidamente en presencia de luz. La solución de tiosulfato de sodio se debe de normalizar con el patrón primario de yodato de potasio (KIO_3). La reacción de normalización ocurre de la siguiente manera:



Apéndice A. Técnicas de titulación

Procedimiento de titulaciones iodometricas en las reacciones de ODS:

En un matraz se adicionan:

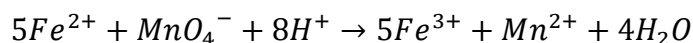
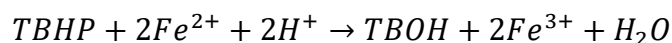
- 15 mL de H_2SO_4 1:20
- 2.5 mL de KI
- 3 gotas de molibdato de amonio
- una alícuota de 0.5 mL de la fase disolvente del sistema reactivo

Se titula con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hasta que la solución del matraz adquiera un color amarillo pálido, en ese momento se agregan 2 mL de la solución de almidón y se continúa titulando hasta que la solución se torne transparente.

PERMANGANOMETRÍA ⁱ

Para realizar el seguimiento del TBHP durante la reacción de oxidación en el sistema de reacción, se necesita hacer uso de la permanganometría. Esta consiste en una valoración indirecta, ya que se valora el ion Fe^{2+} con una solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$). El ion permanganato es un oxidante fuerte, usualmente se utiliza como titulante la solución de la sal del potasio ($KMnO_4$). Una propiedad útil de la solución de permanganato es su intenso color morado, la cual permite la posibilidad de autoindicación en las reacciones de titulación.

Una alícuota de la solución de reacción, con TBHP como oxidante, se pone en contacto con un exceso conocido de sulfato ferroso amoniacal (sal de mohr, $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$), el excedente de $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, no consumido en la reacción, se valora con la solución de $KMnO_4$:



El TBHP oxida los iones Fe^{2+} , de la solución de $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, a Fe^{3+} . Los iones Fe^{2+} no consumidos son valorados con los iones MnO_4^- de la solución de $KMnO_4$. Por lo tanto, es posible determinar la cantidad de TBHP en el sistema de reacción al conocer el volumen consumido de $KMnO_4$.

ⁱ Chang, 1992

Apéndice A. Técnicas de titulación

Sustancias necesarias para la permanganometría:

- ❖ Solución Ácida 1:20. Este se prepara disolviendo 50 mL de H_2SO_4 en 1 L de agua destilada.
- ❖ Solución sulfato ferroso amoniacal ($FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$). Se pesan 7.3407 g de la sal de mohr y se disuelven en 100 mL de solución acida en un matraz aforado. La concentración de esta solución es de 0.1846 M.
- ❖ Permanganato de potasio. se pesan 0.2975 g de la sal de $KMnO_4$ y se disuelven en 100 mL de solución acida en un matraz aforado. La concentración de esta solución es de 0.01864 M.

Procedimiento de titulaciones permanganométricas en las reacciones de ODS:

En un matraz se agrega:

- Se agregan 10 mL de la solución de Fe^{2+}
- Se agrega una alícuota de 0.5 mL de la fase acetonitrilo
- Se valora el exceso de Fe^{2+} con la solución de $KMnO_4$. La presencia de un color violeta en la solución indica el punto de equivalencia.