

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Tesis:

**“Estudio de nuevos materiales catalíticos para la reducción de azufre en combustibles,
por oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos”.**

Que para obtener el título de

INGENIERA QUÍMICA

Presenta:

Adriana Fraustro Cuevas



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	PROF. LUIS CEDEÑO CAERO
Vocal	PROF. RAFAEL HERRERA NÁJERA
Secretario	PROFA. ÁIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
1er. Suplente	PROFA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
2do. Suplente	PROFA. MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT
Facultad de Química, UNAM
Conjunto E, Laboratorio 225
Ciudad Universitaria, México, D.F.

Asesor del tema: PROF. LUIS CEDEÑO CAERO

Sustentante: ADRIANA FRAUSTRO CUEVAS

AGRADECIMIENTOS

*A MIS PADRES: LUIS Y LAURA, POR SU INFINITO AMOR Y APOYO DURANTE
TODA MI VIDA. LOS AMO Y MIL GRACIAS.*

*A MIS HERMANOS: ARTURO, ROCÍO Y OMAR, POR SU COMPAÑÍA Y POR ESTAR
SIEMPRE AHÍ. DE VERDAD MUCHAS GRACIAS.*

*A TODA MI FAMILIA POR ESCUCHARME, GUIARME Y POR ENSEÑARME LO MEJOR
DE ESTA VIDA.*

*AL DR. LUIS CEDEÑO CAERO, MI ASESOR, POR APOYARME, ORIENTARME EN
ESTE PROYECTO Y POR ESA ALEGRÍA. MUCHAS GRACIAS.*

*A LA Q.I. MARÍA CECILIA SALCEDO LUNA POR SU COLABORACIÓN EN LA
REALIZACIÓN DE ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).*

*AL I.Q. IVAN PUENTE LEE POR SU COLABORACIÓN EN LA REALIZACIÓN DE
ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX).*

*A LA DGAPA POR EL APOYO FINANCIERO PARA LA REALIZACIÓN DEL
PROYECTO IN 100406.*

*AL SUBPROGRAMA 127 DE LA CSA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA POR EL
APOYO ECONÓMICO OTORGADO DURANTE EL DESARROLLO DE MI TESIS.*

*Y A MI QUERIDA UNIVERSIDAD POR TODO LO QUE ME HA DADO Y LO QUE ME
HA HECHO SER.*

ÍNDICE

Resumen	7
INTRODUCCIÓN	8
a. Planteamiento del problema	9
b. Importancia y contribuciones	
OBJETIVOS	10
HIPÓTESIS	11
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.	12
1.1. Biodesulfuración	14
1.2. Desulfuración oxidativa (ODS)	17
1.3. Tecnologías de desulfuración oxidativa.	19
1.3.1 Tecnología Lyondell Chemical Company.	19
1.3.2 Tecnología Unipure´s ASR-2.	22
1.4. Efecto del disolvente	25
1.5. Compuestos nitrogenados presentes en el petróleo.	28
1.5.1 Anilina	28
1.5.2 Indol	29
1.5.3 Quinolina y acridina	30
1.5.4 Carbazol	30
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	31
2.1 Preparación de catalizadores	32
2.2 Caracterización de catalizadores	33
2.2.1 Medición de área específica	33
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	33
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	33
2.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	34
2.3 Pruebas de actividad. Oxidación y Extracción	34

2.3.1 Preparación de mezcla modelo de diesel	35
2.3.2 Reacción oxidación desulfurativa (ODS)	35
2.3.3 Consumo de agente oxidante (H_2O_2) durante la oxidación	38
2.4 Efecto del disolvente en la oxidación y extracción	38
2.4.1 Acetonitrilo	39
2.4.2 Butirolactona	39
2.4.3 Etanol	39
2.5 Efecto de compuestos nitrogenados presentes en el diesel	39
CAPÍTULO III. RESULTADOS	40
3.1 Caracterización de catalizadores	41
3.1.1 Propiedades texturales	41
3.1.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM-EDX)	46
3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)	47
3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	49
3.2 Efecto del catalizador en el proceso oxidación y extracción	52
3.2.1 Efecto del soporte	52
3.2.2 Actividad de los catalizadores. V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$.	54
3.2.3 Evaluación del efecto de la cantidad de fase activa (V_2O_5) en catalizadores de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$.	57
3.2.4 Consumo de agente oxidante (H_2O_2) durante la reacción en presencia de diferentes disolventes.	57
3.3 Efecto del disolvente en la oxidación y extracción	60
3.3.1 Evaluación del acetonitrilo, butirolactona y etanol.	60
3.3.2 Pruebas de espectrofotometría de UV-visible	62
3.4 Efecto de compuestos nitrogenados presentes en el diesel	64

3.4.1 Evaluación de la presencia de compuestos nitrogenados.	64
3.4.2 Evaluación del efecto de presencia de nitrogenados con catalizadores de de V15/Al-Ti y V22.5/Al-Ti.	69
3.5 Efecto del tiempo de reposo previo al análisis.	70
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	71
4.1 Efecto del soporte	72
4.2 Efecto del agente oxidante	72
4.3 Caracterización de catalizadores	73
4.4 Efecto del catalizador	74
4.5 Efecto del disolvente	76
4.6 Efecto de los compuestos nitrogenados	79
CONCLUSIONES.	82
Referencias bibliográficas	86
APÉNDICES	89
Apéndice A. Área específica	90
Apéndice B. Difracción de rayos X (DRX)	96
Apéndice C. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	99
Apéndice D. Cromatografía de gases (CG-FIA)	101
Apéndice E. Espectrometría de masas (MS-CA)	104
Apéndice F. Yodometría	106
Apéndice G. Permanganometría	110
Apéndice H. Cálculo de porcentaje de reducibilidad	112
Referencias	113

RESUMEN

Nuevas regulaciones con respecto al contenido de compuestos organoazufrados en diesel han causado la búsqueda de métodos diferentes como alternativas para su desulfuración. El hidrotratamiento (HDS) es un método utilizado el cual presenta severos problemas para poder cumplir estas regulaciones debido a la gran presencia de compuestos poliaromáticos de azufre como los dibenzotiofénicos (DBT's). La Oxidación Desulfurativa (ODS) es una alternativa para la desulfuración del diesel como complemento al hidrotratamiento. La ODS a través de su proceso de oxidación convierte las especies de azufre a sulfonas, éstas son compuestos con alta polaridad facilitando con ello su extracción mediante diferentes disolventes en presencia de catalizadores de vanadio soportado. Por lo tanto, tanto el catalizador y el disolvente de extracción juegan un papel muy importante en la ODS.

En este trabajo se analizó el efecto del soporte en catalizadores de vanadio, el disolvente de extracción y la presencia de compuestos nitrogenados en diesel (indol). Los catalizadores utilizados estuvieron soportados en: Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. El catalizador mixto se analizó con 7.5, 15 y 22.5% peso de fase activa. Los disolventes de extracción presentes en el proceso catalítico fueron: acetonitrilo, butirolactona y etanol. En este proceso se analizó una mezcla modelo para simular diesel conteniendo benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metil dibenzotiofeno (4-MeDBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMeDBT) disueltos en hexadecano en un reactor batch isotérmico a 60°C utilizando diferentes catalizadores de vanadio y peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de diferentes disolventes polares.

Los resultados muestran que el acetonitrilo presenta mayor remoción total y producción a sulfonas con todos los catalizadores y la extracción de organoazufrados en éste disolvente es mayor en presencia de V/Ti. Se observó que la remoción total se obtiene por oxidación y/o extracción física. El rendimiento a sulfonas indica que la reactividad es: $\text{DBT} > 4\text{-MeDBT} > 4,6\text{-DMeDBT} > \text{BT}$. La producción y remoción total disminuyen dependiendo del disolvente, como se presenta: Acetonitrilo > Butirolactona > Etanol. La remoción total con los catalizadores decrece de la siguiente manera: $\text{V/Al} > \text{V/Ti} > \text{V15/Al-Ti} > \text{V/Ce}$, y al analizar el mixto con diferente carga se tiene la tendencia: $7.5\% > 15\% > 22.5\%$. Tomando en cuenta todo esto y la presencia de compuestos nitrogenados, el mejor sistema de reacción es : V/Ti, Acetonitrilo y H_2O_2 , por la mayor resistencia de este catalizador al envenenamiento causado por el indol y porque presenta remociones totales del 90 al 100% dependiendo de cada compuesto tiofénico.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

a. Planteamiento del problema

La comunidad Europea y los Estados Unidos de Norteamérica están introduciendo nuevas limitaciones de contenidos de azufre para gasolina y diesel, de menos de 50 ppm. En México se ha estado revisando y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfurización, como un punto clave para alcanzar las recientes expectativas. De entre los nuevos procesos que se proponen, para lograr este propósito, sobresale la Desulfuración Oxidativa (ODS).

b. Importancia y contribuciones

Hoy en día, existen algunas compañías que han empezado a ofrecer la tecnología para realizar la oxidesulfuración de combustibles, como lo son: Unipure, Petro Star y Lyondell. Sin embargo, hay que considerar lo siguiente:

- Las tecnologías están diseñadas para cargas con un contenido de compuestos organoazufrados diferente al que se tiene en el diesel que se produce en el país, por lo que con este proyecto se puede generar información básica para una tecnología *ad hoc*.
- A partir de los resultados obtenidos, en experiencias preliminares, se puede inferir la posibilidad de obtener un sistema catalítico con una actividad mayor a la que presentan los procesos de las compañías antes mencionadas.
- Las tecnologías que por el momento se ofrecen son susceptibles a presentar pormenores como altos costos y condiciones de operación severas, y consecuentemente a tener que mejorarlas. En el caso de tener que implementar estas tecnologías, se requiere conocer ampliamente el sistema de oxidación y extracción y las variables de las que depende. Dado que se

profundizará en los aspectos fundamentales del proceso, se adquirirá la experiencia y el conocimiento necesario del proceso.

- Con los catalizadores sólidos a desarrollar en este proyecto, se pretende obtener alta actividad catalítica con tiempos de residencia muy cortos (menores a 15 min) o altos espacio velocidad (LHSV), minimizando el uso de reactivos y de productos indeseables. Esto se verá reflejado en un proceso más limpio, que cumpla con las expectativas ecológicas futuras.

En general, en esta tesis se estudiará:

- La síntesis de catalizadores de oxidesulfuración, que pueden también aplicarse a otros procesos de la petroquímica.
- Algunas técnicas fisicoquímicas para el análisis de materiales catalíticos.
- Las metodologías para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos azufrados, presentes en los combustibles.
- La extracción selectiva líquido-líquido para compuestos presentes en el diesel.
- La reactividad de materiales catalíticos de vanadio soportados en alúmina, sílice, titania, ceria y óxidos binarios de éstos.
- El análisis de los procesos de oxidación y extracción de compuestos azufrados.

OBJETIVOS

- Estudiar el sistema de oxidación y extracción de compuestos organoazufrados, adecuado para la reducción de azufre en diesel a menos de 15 ppm.
- Sintetizar y caracterizar catalizadores de vanadio sobre diferentes soportes catalíticos, que posean una alta actividad catalítica en desulfuración oxidativa (ODS).
- Evaluar el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados (indol) sobre la actividad oxidativa de los organoazufrados.

- Estudiar la relación entre la reactividad de los catalizadores para oxidación y las propiedades físico-químicas de los materiales catalíticos, siendo esta la nueva tendencia en el desarrollo de catalizadores.
- Evaluar el efecto del disolvente en el sistema de oxidación y extracción.

HIPÓTESIS.

- Los soportes empleados en el desarrollo del proceso son inertes pero permiten una dispersión diferente de la fase activa, la cual modificará la actividad catalítica.
- En la preparación de los catalizadores por el método de dispersión térmica se espera una impregnación homogénea de la fase activa sobre cada soporte.
- El catalizador promueve la descomposición del agente oxidante (H_2O_2 o TBHP) y con ésta se incrementa la actividad, por lo tanto la actividad debe ser una función de la capacidad del catalizador para generar oxígeno reactivo.
- La presencia de compuestos nitrogenados en el sistema de reacción causará envenenamiento de los catalizadores y por lo tanto, la actividad decrece en presencia de éstos.
- El envenenamiento de los catalizadores con los compuestos nitrogenados puede atribuirse a que se adsorbe en la superficie del catalizador o que durante la reacción igualmente se oxida y compite por el oxígeno disponible con los compuestos tiofénicos.
- El disolvente de extracción es determinante en el proceso ODS dado que éste facilita la remoción de los compuestos tiofénicos. Por lo que el uso de diferentes disolventes modificará la eficiencia del proceso.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Los procesos de desulfuración que no consumen hidrógeno pueden agruparse dentro de 3 categorías: biodesulfuración, separación y oxidación desulfurativa (ODS). Los procesos de separación física, adsorción o extracción con disolventes mientras que ofrecen un menor costo que el proceso tradicional de hidrodesulfuración (HDS), presenta ineficiencias debido a la muy limitada diferencia de polaridades entre los compuestos que contienen azufre y el resto del combustible, Liotta y col. [2003] .

Los compuestos organoazufrados son particularmente indeseables en combustibles líquidos hidrocarbonados, su presencia se ha asociado con la corrosión del equipo de refinación. Estos compuestos también envenenan muchos catalizadores que son empleados en la refinación o en la conversión catalítica de efluentes gaseosas. Además, la emisión a la atmósfera de compuestos de azufre producto de la combustión contribuye a generar lluvia ácida, ozono y formación de smog, Hulea y col. [2001]. Pero la presencia en el petróleo de hidrógeno, oxígeno y metales pesados, puede afectar la actividad catalítica del proceso, envenenándolo en el caso del nitrógeno; produciendo gomas ,en el caso del oxígeno presente en el ácido nafténico; y cambiando la selectividad del catalizador, en el caso de los metales pesados.

En forma generalizada, en los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Otro de los procesos que se utilizan para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodesulfuración, que es un proceso basado en el uso de hidrógeno y en condiciones de operación severas, Ishihara y col. [1998].

El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto. Sin embargo este proceso no es barato por muchas razones. Una de ellas es la presión de hidrógeno necesaria para la estabilidad cinética y catalítica.

Otra razón es que los compuestos benzotiofénicos o dibenzotiofénicos constituyen moléculas muy refractarias en el proceso, limitando la obtención de combustibles con bajo contenido de azufre. Los sustituyentes en las posiciones 4 y 6 del dibenzotiofeno retardan la velocidad en la HDS, por ello el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno son muy difíciles de convertir debido a su impedimento estérico, Otsuki y col. [2000].

Para eliminar compuestos indeseables de azufre o para convertirlos en compuestos más inocuos, varios procesos diferentes a la HDS han sido empleados, la extracción física con líquido, adsorción selectiva sobre materiales adecuados, procesos microbianos reductores u oxidantes u oxidación catalítica (ODS), Hulea y col. [2001]. La ODS puede ser llevada a cabo bajo condiciones de operación no severas, a temperatura ambiente o no mayor a 70 °C y presión atmosférica. Los dibenzotiofenos (DBTs) pueden ser oxidados por una reacción de adición de átomos de oxígeno a sulfonas. Las propiedades físicas y químicas de las sulfonas son significativamente diferentes a las de sus compuestos de azufre en el combustible. Por ello, las sulfonas pueden ser fácilmente removidas por métodos como la destilación, descomposición y como los mencionados anteriormente por extracción, Wang y col. [2003].

1.1 Biodesulfuración.

Se han desarrollado algunos procesos biotecnológicos, basados en la utilización de microorganismos tanto aeróbicos como anaeróbicos, los cuales permiten una mayor especificidad en la reacción. Hasta ahora se han tratado de aislar y desarrollar cultivos microbianos capaces de metabolizar o cometabolizar compuestos aromáticos de azufre presentes en combustibles fósiles, tecnología que puede aplicarse en varios puntos del proceso de refinación. En particular, puede ser combinada con la HDS de destilados medios, como keroseno o gas-oil, y en residuos con grandes cantidades de compuestos benzotiofénicos, presentes en crudos pesados.

La desulfuración biológica puede ser oxidativa o reductiva. En el primer caso, el azufre orgánico es convertido a sulfato y puede ser removido del agua del proceso. En el esquema reductivo, el azufre orgánico es transformado en sulfuro de hidrogeno, el

cual puede ser convertido catalíticamente en azufre elemental. La remoción biocatalítica de azufre de combustibles nos ayuda a obtener la reducción de compuestos de azufre, MacFarland, y col. [1998].

Energy Biosystems desarrolló un proceso de biodesulfuración. Este involucra la remoción de azufre contenido en compuestos hidrocarbonados por destilación o usando bacterias en el flujo de nafta. El destilado es mezclado con un medio acuoso que contiene las bacterias, carbonato de sodio cáustico y nutrientes. Las enzimas que se encuentran en la bacteria, oxidan en primera instancia los átomos de azufre y luego rompen uno de los enlaces C-S que se extrae del proceso como hidroxifenil benceno sulfonato que puede ser utilizado comercialmente para producir surfactantes, Monticello y col. [1998]. El diseño se basa en los estudios de una planta piloto que combina la desulfuración biotecnológica con el hidrotratamiento convencional para la producción de un diesel conteniendo menos de 50 ppm de azufre, EPA-Diesel [2000].

Para entender el mecanismo de biodesulfuración, Gallagher y col. [1993] reportaron azufre por la vía de una desulfuración microbiana de DBT. El género *Rhodococcus* del tipo IGTS8 metaboliza el DBT en forma de azufre específico. Bajo condiciones de crecimiento, los intermediarios son DBT sulfóxido, DBT sulfona, 2-hidroxibifenil-2-sulfonato y 2,2-hidroxibifenilo (2-HBP) y se utiliza al 2-hidroxibifenil-2-sulfinato como un intermediario importante.

Isumi y col. [1994] aisló un DBT degradado por la bacteria *Rhodococcus erythropolis* D-1, la cual utiliza al DBT como única fuente de azufre. El DBT es metabolizado a 2-HBP por este tipo de bacteria, y el 2-HBP es casi estequiométricamente acumulado como un metabolito final e inactivo de la degradación de DBT. Esta degradación por la bacteria actúa de la siguiente manera DBT a DBT sulfona y por último a 2-HBP.

Una concentración inicial de DBT 0.125 mM es completamente degradada en un tiempo menor a dos días de cultivo. Un DBT con 2.2mM es rápidamente degradado por las demás células en menos de 150 minutos. Sin embargo esta bacteria tiene una gran habilidad para desulfurar DBT en comparación con otros microorganismos.

Lee y col. [1995] estudió la desulfuración microbiana de DBT's con sustituciones alquil adyacentes al átomo de azufre, tal como el 4,6-dietildibenzotiofeno (4,6-DEDBT), el cual es referido como un impedimento estérico con respecto al acceso a la mitad de azufre. Obtuvo aislamientos bacterianos los cuales remueven selectivamente el azufre de DBT's impedidos estéricamente. Los aislamientos son identificados como especies *Arthrobacter*, la 1,6-dietildibenzotiodeno sulfona se muestra como intermediario en la desulfuración de 4,6-DEDBT es identificado como producto final libre de azufre.

La remoción biocatalítica de azufre en combustibles tiene una gran aplicación para la producción de gasolinas y diesel con bajo contenido de azufre. Los biocatalizadores microbianos pueden identificarse ya que pueden biotransformar compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles, incluyendo así mismo la remoción selectiva de compuestos heterocíclicos DBT's para formar 2-HBP y compuestos similares. Estos son biocatalizadores prometedores en la desulfuración microbiana de petróleo debido que remueven solamente el azufre de los compuestos heterocíclicos los cuales son resistentes a la desulfuración química convencional, Ohsihiro y col. [1999].

La aplicación biotecnológica incluye, además, el diseño de varios reactores que permiten suficiente transferencia de masa entre el crudo y la solución acuosa en donde se encuentra el biocatalizador, lo que se logra produciendo emulsiones entre estos dos componentes. Con la mejora en los procesos biotecnológicos se refuerza la estabilidad de los biocatalizadores, progresando en las limitaciones en cuanto a transferencia de masa se refiere, temperatura y capacidad de los disolventes empleados, así como acrecentar la especificidad del sustrato para atacar un rango mayor de compuestos heterocíclicos, MacFarland y col. [1998].

La investigación en esta área es de gran importancia para la industria petrolera, ya que reduciría los costos inherentes a la adaptación de tecnologías que permitan el cumplimiento de las normativas ambientales cada vez mas exigentes de nuestros mercados tradicionales y, por otro lado, facilitaría la introducción de nuevos productos en nuevos mercados.

1.2 Desulfuración Oxidativa (ODS).

De las alternativas de hidroprocesamiento, la ODS ha avanzado a un estado de comercialización. Este proceso aún y cuando no es totalmente nuevo, ha sido de interés creciente para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre. El proceso ODS consiste esencialmente en convertir a los compuestos del tipo benzotiofénicos a sus correspondientes sulfonas, las cuales siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción.

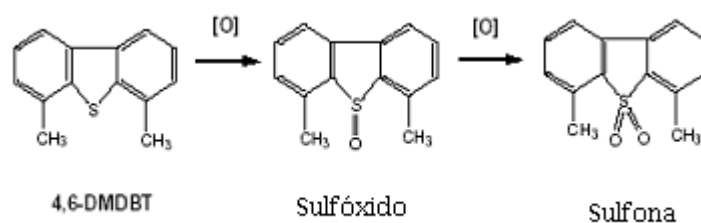


Figura 1. Reacciones de oxidación del compuesto tiofénico a su sulfóxido y posteriormente a su sulfona.

En comparación con la hidrodesulfuración (HDS) catalítica convencional, la desulfuración oxidativa puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones no drásticas (temperatura menor de 70 °C y presión atmosférica) y no consume hidrógeno. Otra de las razones por las cuales la ODS representa una mejor opción es porque los compuestos dibenzotiofénicos presentan moléculas con alta refracción en la HDS, como el 4,6-DMDBT; dando como resultado grandes dificultades para llevar a cabo la obtención de los combustibles con bajo contenido de azufre.

La ODS produce compuestos oxidados que pueden ser separados físicamente y desechados del proceso. Las sulfonas son ligeramente más polares que los hidrocarburos de estructura similar como los compuestos de azufre lo son más que las

sulfonas. Esto permite la remoción selectiva de los compuestos de azufre de los hidrocarburos por la combinación de los procesos de oxidación selectiva y la extracción o la adsorción sólida. La oxidación selectiva de sulfuros en sulfóxidos se lleva a cabo a temperatura ambiente, utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Para estas condiciones se observa una alta conversión y una excelente selectividad del sulfóxido hacia la sulfona.

La ODS generalmente está constituida por dos pasos: la oxidación de compuestos de azufre a sus sulfonas y la remoción por extracción de los compuestos oxidados de los combustibles tratados. Estos pasos pueden ocurrir sucesiva o simultáneamente y por esta razón el proceso puede ser llamado oxidación y extracción (O/E), Gómez y col. [2005]. La oxidación por ello, es sólo el primer paso en el proceso de desulfuración. Las sulfonas necesitan ser removidas del combustible, este proceso de separación se facilita por las diferencias de polaridad. Al incrementar la polaridad, las sulfonas pueden ser removidas más fácilmente.

Los agentes oxidantes usados más comúnmente en la ODS son el peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos, cloro, óxidos de nitrógeno, oxígeno u ozono. Sin embargo, el interés en el peróxido de hidrógeno para oxidar compuestos orgánicos ha recibido gran atención en años recientes debido a su campo de aplicación, siendo el agua el único subproducto en las reacciones de oxidación; además es más barato y más accesible que otros oxidantes como los perácidos o los hidroperóxidos, Hulea y col. [1998].

Aida y col. [1994] reportaron que los peroxiácidos como el ácido perfórmico, ácido pertrifluoroacético y una mezcla de ácido fórmico o ácido trifluoroacético con peróxido de hidrógeno son algunos de los mejores oxidantes para la oxidación selectiva de compuestos de azufre en combustibles. En reacciones con peróxido de hidrógeno generalmente en ácido fórmico, la reacción puede llevarse a cabo en un medio ácido en presencia de catalizadores a base de tungsteno, molibdeno o vanadio soportados en silicatos, zeolitas, etc., Levy y col. [2001]. También se utiliza en desulfuración el

TBHP como oxidante, ya que a diferencia del peróxido de hidrógeno es completamente soluble en el combustible. El uso de TBHP evita el reciclaje de ácidos orgánicos corrosivos empleados, Liotta y col. [2003].

Es claro que los avances del proceso ODS son que las condiciones de operación no son severas, es decir, temperaturas bajas de reacción y presiones moderadas; además de que no se utiliza hidrógeno durante el proceso. Otra ventaja sobre la HDS es que los compuestos refractarios son más fácilmente convertidos por oxidación y además hay beneficios económicos al implementar la ODS como un proceso complementario a la HDS para tener una desulfuración más profunda de los combustibles. Por lo tanto, ODS tiene un gran potencial y se sabe que la naturaleza del solvente juega un papel muy importante en las reacciones catalíticas llevadas a cabo en fase líquida, Hulea y col. [2001] y Corma y col. [1996]. El disolvente tiene un efecto importante en la reacción aunque este efecto es fuertemente dependiente del tipo de catalizador y la naturaleza del sustrato.

1.3 Tecnologías de Desulfuración Oxidativa.

1.3.1 Tecnología Lyondell Chemical Company.

La ODS de Lyondell utiliza el peróxido orgánico ter-butil hidroperóxido (TBHP), como oxidante. A diferencia del peróxido de hidrógeno es totalmente soluble en los combustibles, haciendo posible una mejor oxidación. Lyondell fue el primero en usar el TBHP para la ODS a principio de los 70's. TBHP, el de mayor volumen de los peróxidos orgánicos, es producido mundialmente. Diferentes tecnologías usan peróxido de hidrógeno, pero el uso del TBHP permite reciclar los catalizadores corrosivos utilizados durante el proceso. Liotta y col. [2003].

En esta tecnología, el combustible y el agente oxidante (TBHP) son alimentados a un reactor a temperatura y presión moderada, menos de 200 °F y menos de 100 psig. Se requiere de una presión mínima para llevar a cabo la mezcla del TBHP y el combustible

en estado líquido y para mantener la presión hidráulica requerida para mover el flujo de combustible por encima de la cama del catalizador (Figura 2). La oxidación se efectúa en menos de 10 minutos, teniendo ya una conversión significativa de compuestos tiofénicos a sulfonas. Cuando se emplea TBHP como oxidante, durante el desarrollo de la reacción se produce el alcohol ter-butílico, el cual se remueve fácilmente del combustible en un proceso posterior.

En el segundo paso del proceso no hay descomposición del TBHP que no reaccionó. Por lo tanto, es crucial mantener una buena estabilidad del combustible para que todo el TBHP que no reaccionó pueda ser completamente removido del combustible. La remoción de las sulfonas del combustible puede verse afectada directamente por el disolvente de extracción o por la adsorción. Lyondell ha demostrado ambas alternativas, Liotta y col. [2003].

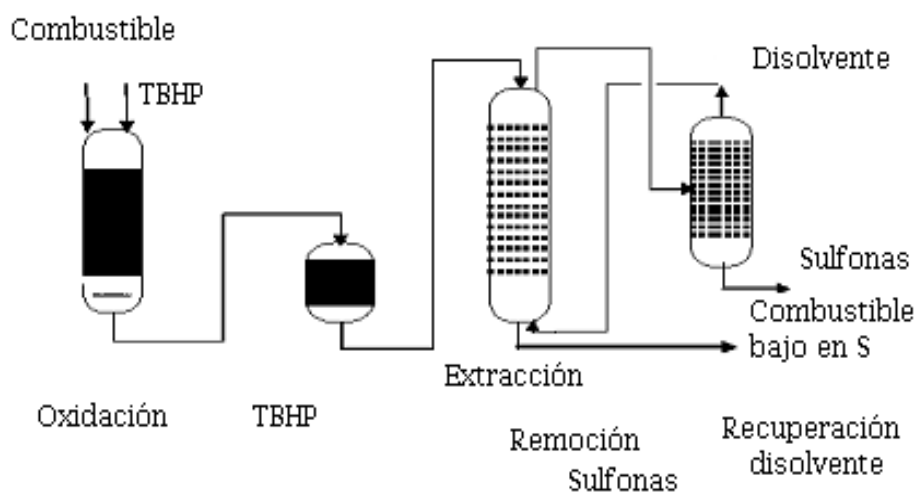


Figura 2. Diagrama del proceso de oxidación desulfurativa (ODS).

El disolvente de extracción es recuperado por destilación y reutilizado. El disolvente es separado por la parte superior y las sulfonas son concentradas como el flujo pesado por la parte inferior. Para una unidad de producción de 30,000 BPD de diesel con niveles de azufre de 350 a 500 ppm, esta corriente de sulfonas podrían contener aproximadamente 50 a 100 BPD. Existen opciones para la disposición del flujo de

sulfonas, incluyendo procesamiento en el coque o enviarlo a bioprocesamiento. El tert-butil alcohol que es producido como subproducto de la oxidación puede servir como diluyente para la recuperación del TBHP.

El tert-butil alcohol producido en una planta de 30,000 BPD puede llegar a ser aproximadamente de 150 BPD y puede haber muchas opciones para su reutilización. Dependiendo del tamaño del flujo y de la refinería, el alcohol puede ser convertido a MTBE o isooctano, o utilizado como combustible en la refinería, Liotta y col. [2003].

Desulfuración del diesel. Costos y Calidad.

Mientras Lyondell ha estado desarrollando ODS para gasolina y diesel, los requerimientos para producir combustibles con bajo contenido de azufre han aumentado; por ello los esfuerzos de Lyondell han sido por lograr de los combustibles de 350 a 500 ppm de azufre a combustibles con menos de 10 ppm.

Lyondell ha logrado más de 3000 horas de operación continua en una planta piloto, con oxidación de compuestos tiofénicos a sulfonas. Ningún disolvente de extracción o de absorción produce un combustible con menos de 10 ppm de azufre. Como ya hemos mencionado anteriormente la ODS hoy en día nos permite obtener combustibles con bajo contenido de compuestos tiofénicos. Los solventes utilizados para la extracción o la adsorción de la corriente oxidada del combustible, no pueden producirlo por sí solos con menos de 10 ppm de azufre. El proceso de oxidación provoca coloración u oscurecimiento en el combustible, pero el producto final es incoloro debido a la remoción de especies como las sulfonas y otras especies polares.

Los efectos de la ODS sobre otras propiedades importantes de los combustibles incluidas la lubricidad, corrosión, etc. no han sido perfectamente determinadas; pero se espera que no se presenten cambios en esas propiedades o que esos cambios sean menos graves que los que ocurren con la hidrodeshulfuración.

El proceso de ODS es más económico que el de HDS, la construcción del equipo necesario para la extracción de las sulfonas del combustible puede construirse con acero al carbón. Como resultado de las condiciones no severas del proceso, el costo de instalación del proceso se reduce considerablemente. Debido a las moderadas temperaturas y presiones necesarias para la ODS similares a las empleadas en una refinería, nos permitiría utilizar el mismo equipo; reduciendo con ello el costo. La elección del disolvente de extracción o absorción afectará de igual manera el costo del proceso.

Basado en estimaciones realizadas por Liotta y col. [2003], se espera que el costo de operación necesario para obtener el diesel con 10 ppm de azufre es de menos de 2.5 centavos de dólar por galón. En esta estimación se incluye el costo del tertbutil hidroperóxido, todas las utilidades, impuestos y seguros. También se considera el valor del alcohol tert butílico con un mayor valor por sus aplicaciones posteriores, Liotta y col. [2003].

1.3.2 Tecnología Unipure´s ASR-2.

Unipure ha desarrollado un proceso nuevo que está basado en la ODS para evitar el uso de hidrógeno. Largos compuestos tiofénicos sustituidos, los cuales son difíciles de atacar con el hidrotreamiento; son convertidos rápida y fácilmente a sulfonas en el sistema de oxidación.

En diciembre del 2000, la U.S. EPA requirió la reducción de azufre en diesel. La especificación fue de 500 ppm a 15 ppm de azufre. Para poder cumplir con este requerimiento, las refinerías necesitan producir combustibles con niveles de azufre menores de 10 ppm, probablemente 5 ó 7, Levy y col. [2001]. Como consecuencia de esto, las refinerías tienen que modernizar sus hidrotreatores existentes y si es posible reconfigurarse.

El proceso de desulfuración Unipure ASR-2 provee una económica y rentable solución para lograr y no exceder los niveles de azufre permitidos. Este proceso tiene como ventajas:

- Menos de la mitad del costo de la tecnología convencional.
- No requiere hidrógeno.
- Bajo consumo de energía.
- Producción baja de gases invernadero.
- Baja temperatura y presiones de operación por seguridad y simplicidad.
- Integración rápida a los hidrotratadores existentes.
- Obtención consistente de 5 ppm.
- Tiempos cortos.

En años recientes, se han introducido y desarrollado muchas mejoras; primero en el avance de la formulación de catalizadores y modificaciones internas de configuración. La oxidación provee de una solución diferente y completa. A pesar de que la ODS ha sido estudiada por años, hasta el momento no ha habido aplicación comercial, Levy y col. [2001].

El proceso toma lugar en dos pasos. Primero, las especies de azufre son oxidadas a sulfonas, utilizando un oxidante en medio acuoso con un catalizador en fase líquida. La oxidación se da a condiciones de presión atmosférica y temperaturas medias, menos de 121°C. La reacción consume una cantidad relativamente insignificante de oxidante. La conversión de sulfonas se da completamente en el reactor con tiempos de residencia menores a 5 minutos.

Después de la separación del combustible, la fase acuosa, la cual contiene algo de catalizador y de las sulfonas producidas; es mandada a una sección de recuperación para remover las sulfonas y regenerar el catalizador. La fase del disolvente que contiene parte de las sulfonas, es mandada a extracción utilizando un adsorbente sólido que es regenerado con metanol. El diesel producto de este proceso contiene 5 ppm de azufre o menos.

Las sulfonas recuperadas de ambas fases: la acuosa y la del disolvente, son recicladas para alimentar el proceso de hidrotratamiento. Las sulfonas tienen un gran valor petroquímico como surfactantes. Aproximadamente una tonelada de sulfonas es producida por cada 1000 barriles de diesel con 500 ppm de azufre.

Debido a que las especies de azufre en el diesel son completamente oxidadas en el reactor, el nivel de desulfuración logrado depende de la cantidad de sulfonas que sean extraídas.

Resultados obtenidos en laboratorio mediante cromatografía se muestran en la Figura 3. Donde la línea superior corresponde a la corriente de alimentación del diesel con 270 ppm de azufre, la de en medio corresponde al paso de oxidación, el cual produce alrededor de la mitad de las sulfonas para ser removidas con la fase acuosa y la curva de abajo representa el contenido de azufre después de la extracción de las sulfonas, esta fracción contiene aproximadamente 2 ppm de azufre.

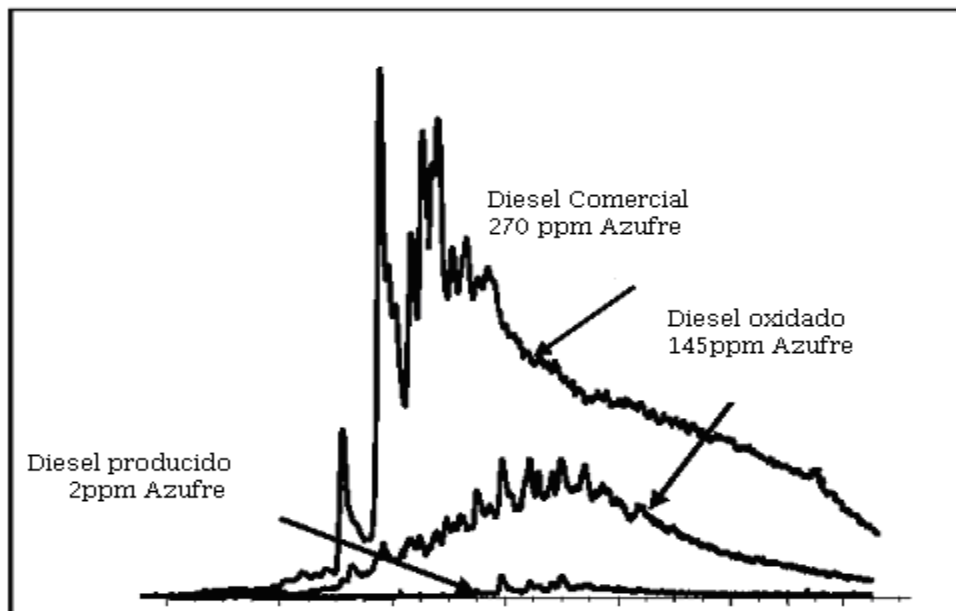


Figura 3. Cromatograma de diferentes corrientes de diesel, antes y después de tratamiento por ODS.

La fácil separación de las especies oxidadas de azufre del diesel removidas como subproductos, es una razón por la cual Unipure ASR-2 es tan efectiva y barata. Otra de las razones por la cual este proceso es simple es porque sólo una muy pequeña cantidad de oxidante es requerida y el usado puede ser regenerado posteriormente.

El desarrollo del programa Unipure ASR-2 , fue dirigido por Unipure con la colaboración de Texaco. Con la participación de Texaco, se definió la configuración del proceso, los materiales requeridos y la optimización.

Texaco desarrolló costos estimados para esta tecnología basada en una unidad que produce 25,000 BPD comerciales de diesel teniendo 5 ppm de azufre. El costo calculado es de \$1000 por barril, el cual es la mitad del costo del hidrot ratamiento, excluyendo la generación de hidrógeno y los costos de recuperación de azufre.

Esta tecnología puede ser instalada después del tratamiento convencional con hidrógeno ya existente, evitando costos adicionales. Plantas a gran escala de Unipure pueden servir como alternativa a nuevos hidrot ratamientos con presiones menores de 500 psi. Finalmente también puede ser instalada una unidad ASR-2 sola, la cual puede proveer la capacidad para llevar productos con ultra bajo contenido de azufre, Levy y col. [2001]. Con cero emisiones y sin requerir hidrógeno, este proceso es muy buena opción. Los primeros que adopten esta tecnología tendrán la oportunidad de producir diesel con ultra bajo contenido de azufre en junio de 2006.

1.4 Efecto del disolvente.

La naturaleza del disolvente juega un papel muy importante en las reacciones catalíticas llevadas a cabo en fase líquida. Este efecto en la oxidación de varios compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno sobre zeolitas de titanio se ha investigado previamente. El disolvente contribuye en la producción, en la formación de subproductos, en la cinética de la reacción; sin embargo este efecto es dependiente del tipo de catalizador y de la naturaleza del sustrato, Hulea y col. [2001].

Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento catalítico se ve afectado muy fuertemente por la naturaleza del disolvente, pero no se ha podido establecer una correlación directa entre la naturaleza del disolvente y la eficiencia para todos los casos. Hulea y col. [2001].

Hay 2 tipos de disolventes importantes:

- Próticos. Tienen hidrógenos unidos a oxígeno o nitrógeno y, por ello, forman enlaces de hidrógeno con el nucleófilo. Dan lugar a solvatación fuerte, enmascaran la nucleofilia originando reacciones lentas.
- Apróticos. No tienen hidrógenos unidos a oxígeno o nitrógeno y, por ello, no forman enlaces de hidrógeno. La solvatación es débil y las reacciones se aceleran.

La actividad crece con la polaridad del disolvente, tanto para lo próticos como los apróticos pero el incremento es mucho más pronunciado con lo disolventes apróticos, Corma y col. [1996].

Hulea y col. [1998] obtuvo los mejores resultados utilizando acetonitrilo, un disolvente dipolar aprótico; a diferencia de los disolventes próticos usados en el caso de catalizadores conteniendo titanio. Para cada tipo de disolvente (prótico o aprótico), se observa una correlación directa entre la conversión de los compuestos tiofénicos y las constantes dieléctricas de cada disolvente; pero esto no es aplicable si se consideran todos los disolventes juntos.

En el caso de los disolventes próticos la eficiencia está directamente relacionada con la constante de autoprotólisis y a la acidez. Existe una buena correlación entre la conversión de los compuestos tiofénicos y su energía molar de transición (E_T). Esta energía es un parámetro empírico para medir la polaridad del disolvente, la cual es calculada por métodos espectroscópicos. La eficiencia de los disolventes próticos es mucho más grande que la de los apróticos.

En el caso del acetonitrilo su comportamiento puede ser explicado debido a una posible coordinación de las moléculas del disolvente (el acetonitrilo es de carácter básico) hacia los sitios ácidos de Lewis sobre las zeolitas de titanio, Hulea y col. [1998]. En contraste, Otsuki y col. [2000] reportó que un solvente con mayor polaridad extrae las sulfonas más efectivamente como la dimetilformamida (DMF).

Los disolventes pueden presentar diferente comportamiento de acuerdo también a, Hulea y col. [1998]:

- El cambio de la velocidad de transferencia del sustrato y los productos entre fases orgánicas y acuosas o entre fases sólidas o líquidas,
- El cambio en la velocidad de transferencia del peróxido de hidrógeno en los poros o sitios de las zeolitas,
- El grado de participación en la adsorción sobre la superficie catalítica.

Algunos de los compuestos tiofénicos como el dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son compuestos típicos refractarios del diesel y de otros combustibles. En la HDS la reactividad de los DBT's decrece dramáticamente cuando se incrementan los metilos, ya que se presenta el impedimento estérico en las posiciones 4 y 6. Otsuki y col. [2000] reportaron que la tendencia en la oxidación de los compuestos reactivos en presencia de ácido fórmico y de H₂O₂ es: metil-fenil sulfuro > tiofenol > difenil sulfuro > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT > tiofenos. Esta tendencia confirma que los compuestos refractarios en la HDS son los más reactivos en la reacción de oxidación. La reactividad en ODS en presencia de catalizadores sólidos es muy diferente ya que decrece en orden de DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> BT.

Los silicatos de titanio son más eficientes para la oxidación selectiva de gran número de sustancias orgánicas como: alquenos, aromáticos, alcanos, fenol y alcoholes, usando peróxido de hidrógeno en condiciones no severas. Estos silicatos son activos en presencia de soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno.

Estas diferencias se pueden atribuir parcialmente al carácter hidrofóbico de la titania, la cual favorece la adsorción de compuestos orgánicos sobre moléculas más polares en presencia de soluciones acuosas de H_2O_2 , de esta manera se mantienen los sitios activos en la titania, Corma y col. [1996].

1.5 Compuestos nitrogenados presentes en el petróleo.

En el petróleo hay presentes compuestos de nitrógeno que por el proceso de ODS pueden ser oxidados a otro tipo de compuestos. Entre ellos se tienen: anilina, indol, acridina, quinolina y carbazol. La oxidación de anilina puede ser descrita como la de un compuesto con contenido simple de azufre, contrario a las demás moléculas estudiadas, Ishihara y col. [1998]. Analizando cada uno de ellos sobre condiciones de mediana oxidación tenemos la obtención de sus correspondientes especies oxidadas a continuación.

1.5.1 Anilina.

Diferentes estudios han mostrado que la oxidación de anilina con peróxido de hidrógeno se da selectivamente hacia el azobenceno en presencia de titanio-silicato, nitrobenzono y vanadio-silicato. Similarmente, el nitrobenzono fue un compuesto también observado utilizando como oxidante TBHP sobre vanadio-silicato. Sarasa y col. [2002] han estudiado la oxidación de anilina por ozonización en solución acuosa. Encontraron que la formación de los productos aromáticos depende del pH, mientras el nitrobenzono y el azobenceno fueron observados con bajo pH; el azoxybenzono y el 2-piridina ácido carboxílico se dan en medios básicos. Costas y col. [1999] mostraron que utilizando $HOOH$ como agente oxidante induce la producción de nitrobenzono como producto principal. La selectividad en la oxidación de la anilina puede cambiar drásticamente, ver la figura 4. Ishihara y col. [1998].

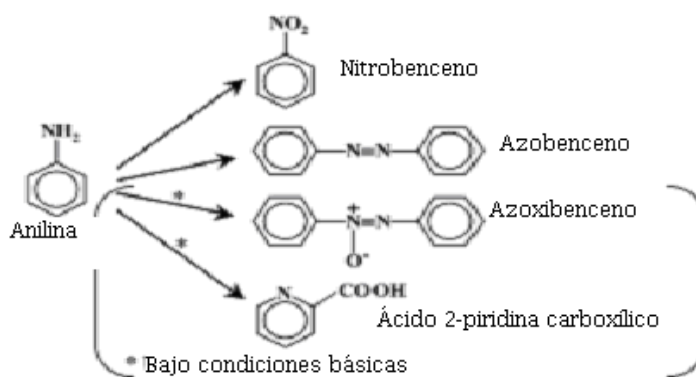


Figura 4. Productos posibles de la oxidación de la anilina.

1.5.2 Indol.

El indol es catalíticamente convertido a indoxil bajo condiciones no severas de oxidación. Posteriormente y espontáneamente el indoxil se oxida a isatin, índigo o indirubin en condiciones normales como se observa en la figura 5, Chotani y col. [2000]. El uso de un fuerte oxidante afecta el anillo de pirol del indol, Wiktop y col. [1952]. Shiraishi y col. [2002] han mostrado recientemente que la oxidación de indol con H₂O₂ en presencia de titano-vanadato da como resultado un material polimerizado que incluye varios tipos de N-H, C-O y grupos OH en su estructura.

La presencia de este material polimerizado muestra que el indol se puede polimerizar electroquímicamente o en soluciones oxidantes. La presencia de enlaces C=O está en total acuerdo a la estructura de los compuestos mostrados en la figura 5, mientras que la presencia de enlaces O-H puede ser explicada por la presencia de formas tautoméricas debido al equilibrio cetona-enol, el cual es descrito para la molécula índigo, Ishihara y col. [1998].

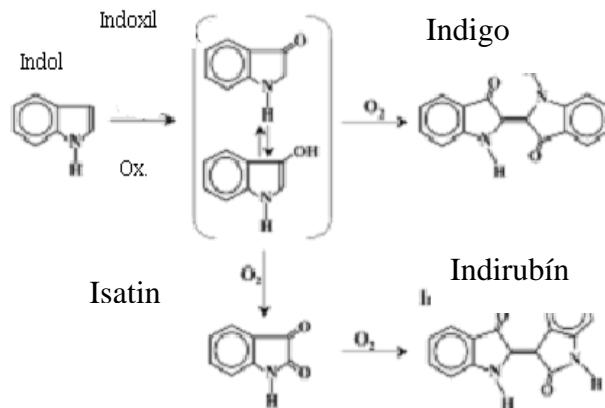


Figura 5. Productos posibles de la oxidación del indol.

1.5.3 Quinolina y acridina.

La quinolina es un contaminante tóxico que se puede degradar por oxidación húmeda a más de 200°C con la producción de gran número de compuestos aromáticos y alifáticos. La oxidación de la acridina es más rara, a pesar de que la degradación oxidativa de la “acridina naranja”, un contaminante del agua, ha sido objeto de muchos estudios. Se encontró en un estudio específicamente los compuestos polimerizados de la acridina obtenidos de su oxidación electroquímica, Ishihara y col. [1998].

1.5.4 Carbazol.

Shiraishi et. al. obtuvieron el 1,4-dione carbazol por oxidación del carbazol con peróxido de hidrógeno en presencia de titanio-silicato. El carbazol puede ser también convertido en 3-hidroxicarbazol o 2-aminobifenil-2,3-diol bajo la acción de enzimas específicas. Al igual que la anilina, acridina, indol y quinolina; el carbazol puede formar polímeros por oxidación electroquímica. Shiraishi [22] encontró recientemente que el carbazol puede ser convertido a un polímero que contiene C=O y grupos OH, Ishihara y col. [1998].

CAPÍTULO II.
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presenta la preparación de todos los catalizadores empleados en el desarrollo de este estudio. Se muestran las técnicas utilizadas para caracterizarlos, su objetivo y su metodología.

2.1 Preparación de catalizadores.

La preparación de los catalizadores se hizo por el método de dispersión térmica (Thermal Spreading), haciendo la mezcla del soporte y la fase activa Pentóxido de Vanadio, V_2O_5 (99.6% Aldrich) hasta integrarlos bien y llevarlos a calcinación a la mufla. El programa que se llevó a cabo en la mufla fue una rampa de 5° por minuto hasta llegar a la temperatura de $500^\circ C$, a la cual se mantuvo durante 5 horas; para con ello cubrir las temperaturas Tamman de V_2O_5 que es de $370^\circ C$.

Para la preparación de los catalizadores es necesario conocer su área específica (Sg) para de esta manera conocer la cantidad exacta que puede ser soportada. En la tabla 2.1 se presentan los soportes, área específica, volumen y diámetro de poro promedio.

Tabla 2.1 Áreas para soportes y % peso de composición.

Soporte	Área específica Sg (m^2/g)	Volumen poro (cm^3/g)	Diámetro poro promedio (cm^3/g)
Al_2O_3	175	0.460	90
TiO_2	120	0.654	112
CeO_2	60	0.403	232
SiO_2	333	0.838	115
$SiO_2- Al_2O_3$ (13%)	661	0.841	41
Al_2O_3 (5%)- TiO_2 (95%)	150	0.364	80

2.2 Caracterización de catalizadores.

La caracterización de los catalizadores es muy importante ya que a partir de ella podemos conocer sus propiedades texturales como el área específica, el volumen de los poros y la distribución del diámetro de poro. De igual forma podemos conocer sus propiedades estructurales a través de técnicas como la Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y Reducción a temperatura programada (TPR).

2.2.1 Medición de Área específica

A partir de las isotermas de adsorción-desorción se puede conocer el área específica, el volumen de poro, su diámetro y distribución de cada uno de los catalizadores de pentóxido de vanadio (V_2O_5) soportados en Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 y soportes mixtos de $SiO_2-Al_2O_3$ y $Al_2O_3-TiO_2$.

Estas propiedades fueron determinadas utilizando un aparato de fisisorción Micromeritics ASAP 2000 donde las muestras recibieron un tratamiento previo a $350^\circ C$ en vacío. Para más detalle sobre esta técnica ver Apéndice A.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

A todos los catalizadores se les aplicó la técnica de microscopía electrónica para evaluar su composición elemental y observar si estaban bien impregnados, es decir, que la fase activa pentóxido de vanadio (V_2O_5) estuviese bien dispersa en la superficie de cada uno de los soportes. Para más detalle ver Apéndice C.

2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica analítica que nos permite identificar compuestos en fase sólida a través de su estructura cristalina. El fundamento del método radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos o iones constituyentes y que las distancias interplanares entre los mismos es de igual orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

Esta radiación característica nos muestra información de diferentes elementos o compuestos presentes en los catalizadores conociendo su presencia y la proporción de éstos. Esta técnica fue empleada para identificar fases cristalinas empleando un difractómetro de rayos X de la marca Siemens D5000, analizando la muestra a temperatura ambiente entre 2 y 80° de 2 θ . Ver Apéndice B.

2.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Este método consiste en reducir las especies presentes en el catalizador con un programa de temperatura de pre-tratamiento de 400°C por 30 minutos con aumento de 10°C/min y con un flujo de 35.4 cm³/min de nitrógeno (N₂) y después efectuar el tratamiento, con un programa de 25°C hasta 1000°C con una velocidad de 10°C/min con un flujo constante de 25 ml/min de una mezcla de H₂/Ar (70/30). La cantidad analizada de cada catalizador fueron 0.25g.

Es un método para determinar el porcentaje de reducibilidad para cada catalizador. Para calcular este porcentaje se grafica la señal en mV contra la temperatura de cada uno de los catalizadores y posteriormente se calcula el área bajo la curva. Esta reducibilidad representa la facilidad de un metal a participar en un proceso de reducción, que en este caso se refiere a la facilidad del vanadio a su reducción, la cual se puede ver afectada por la interacción con los diferentes soportes.

2.3 Pruebas de actividad. Oxidación y Extracción.

El propósito es remover los compuestos de azufre del diesel por ODS, el cual se basa en poner en contacto la mezcla reactiva con un disolvente que va a extraer los compuestos oxidados que se forman al agregar el agente oxidante al sistema y producir de esta forma las sulfonas.

2.3.1 Preparación de la mezcla modelo diesel

A la mezcla modelo también le llamé mezcla reactiva, esta mezcla simula el diesel comercial sólo que es elaborado en el laboratorio para evitar esa gran cantidad de impurezas presentes en el diesel normal. Consta principalmente de hexadecano al cual se le adicionaron los compuestos tiofénicos que están presentes en el diesel, como son: benzotiofeno (BT) 98%, dibenzotiofeno (DBT) 98%, 4-metil dibenzotiofeno (4-MeDBT) 96% y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMeDBT) 97%. La adición fue de 0.5g de cada uno de los tiofénicos en hexadecano (99% Aldrich). La mezcla modelo de diesel fue reparada con 936 ppm de azufre: 308 de BT, 224 de DBT, 209 de 4-MeDBT y 195 de 4,6-DMeDBT.

2.3.2 Reacción de ODS.

Se llevó a cabo en un reactor Batch isotérmico de vidrio equipado con condensador y agitación mecánica. El reactor estaba inmerso en un controlador térmico, con un baño de agua para mantener la temperatura dentro del reactor constante a 60 °C a presión atmosférica.

En el desarrollo de cada corrida o experimento primero se calentaba el baño a 60 °C hasta estabilizarse la temperatura dentro del reactor, después la mezcla del diesel modelo y el disolvente en proporción 1:1 se adicionaban al reactor. El agente oxidante y el catalizador se agregaban y el reactor era agitado aproximadamente a 500 rpm. Las muestras de reacción fueron tomadas a los 3, 10, 20, 30 y 60 minutos .

Se utilizaron tres disolventes de extracción: acetonitrilo, etanol y butirrolactona. Los oxidantes utilizados fueron el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el tertbutil hidroperóxido (TBHP).

En el caso de las pruebas de actividad con H_2O_2 se hacen adiciones de 0.5 ml de ella porque se ha comprobado que su descomposición es muy rápida [Cedeño y col. 2005]. Se tomaron alícuotas durante la reacción para yodometría (Apéndice F) y análisis en el cromatógrafo.

En el caso de las pruebas con TBHP no habrá adiciones sucesivas, ya que no presenta una descomposición tan significativa como el peróxido de hidrógeno. Las pruebas se hacen de manera similar que las de H₂O₂ sólo que aquí se agregan 1.4 ml de TBHP y las alícuotas tomadas en cada tiempo de 0.5 ml se valoran con KMnO₄, con la técnica de Permanganometría. Ver Apéndice G.

Las muestras obtenidas de la reacción, teniendo dos fases para cada tiempo; la del diesel y la del disolvente utilizado, fueron analizadas con un Cromatógrafo de gases HP6890 Serie II con una columna capilar PONA. Las muestras retiradas durante la reacción se inyectaron al cromatógrafo a temperatura ambiente. La identificación de reactivos y productos obtenidos en las reacciones se compararon con los tiempos de retención de las especies previamente analizadas en el cromatógrafo.

Ejemplos de las gráficas obtenidas a partir de datos experimentales se muestran en las figuras 2.1 a 2.4. En la figura 2.1 se muestra la conversión o remoción total (presente en la fase hexadecano o diesel) definida como la fracción de compuestos organoazufrados (DBT's) removidos de la fase combustible, la figura 2.2 muestra la extracción a la fase disolvente que es la fracción de DBT's extraídos a la fase disolvente (que no reaccionaron). En la figura 2.3 se observa la producción de sulfonas definida como la fracción de productos de oxidación obtenidos durante la prueba en la fase disolvente. Cada uno de ellos con respecto a la cantidad inicial del compuesto organoazufrado, y en la 2.4 la descomposición del agente oxidante durante la reacción de ODS.

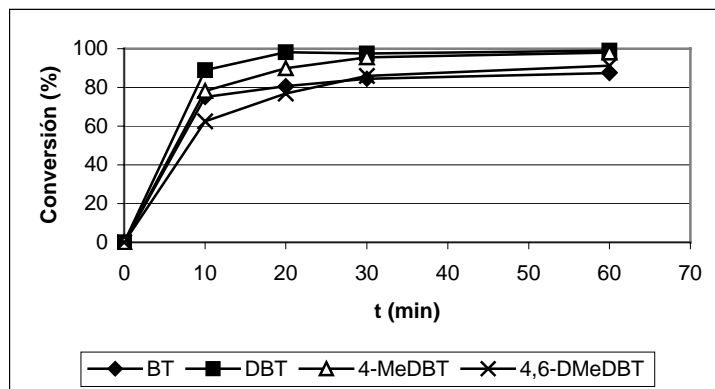


Figura 2.1. Conversión de compuestos tiofénicos en función del tiempo de reacción a T=60 °C

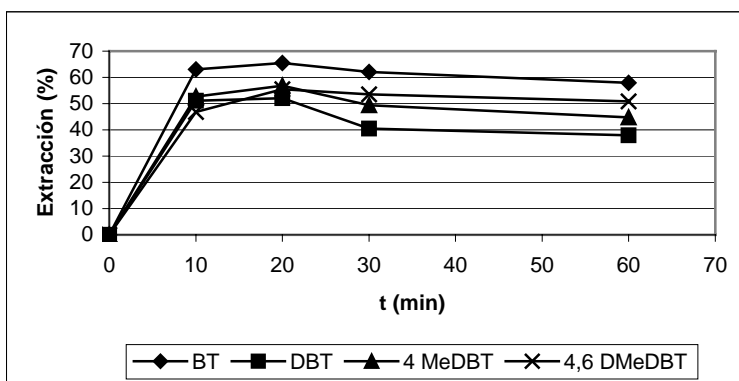


Figura 2.2. Compuestos de azufre extraídos por el disolvente, durante la reacción de ODS a T=60 °C.

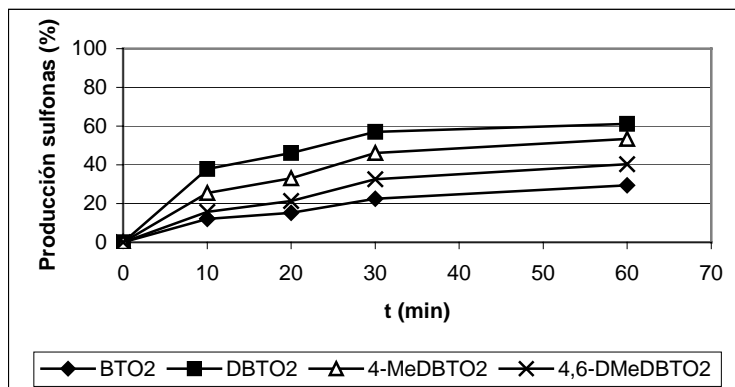


Figura 2.3. Sulfonas producidas en la fase disolvente (acetonitrilo), durante la reacción de ODS a T=60 °C.

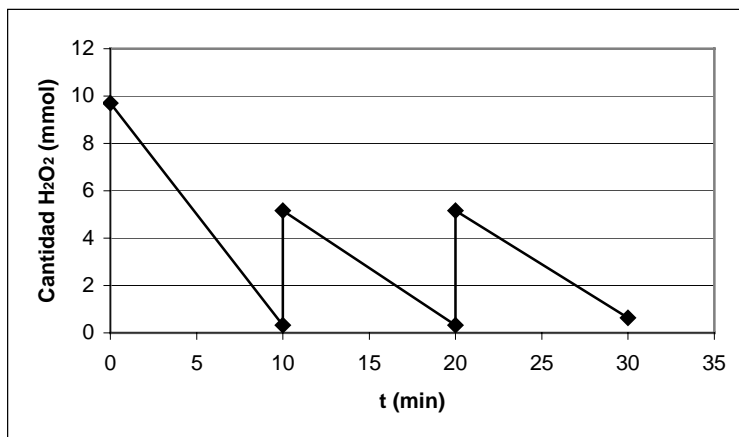


Figura 2.4. Cantidad de H₂O₂ en el reactor, durante la reacción ODS a 60 °C, obtenido por yodometría. Cantidad inicial de H₂O₂ de 9.7 mmol. Adiciones sucesivas a 10 y 20 min.

2.3.3 Consumo del agente oxidante (H₂O₂) durante la ODS

El peróxido de hidrógeno (30% peso H₂O₂, Sigma/Aldrich) fue utilizado como agente oxidante en cantidades pequeñas y con adición sucesiva de ella para reducir la descomposición térmica de acuerdo a resultados anteriores. El peróxido de hidrógeno contenido durante la reacción es medido y analizado por yodometría.

La yodometría es un método de óxido-reducción, que valora sustancias que se reducen mediante soluciones de yodo y las determinaciones de éste se hacen con tiosulfato de sodio. Este método se basa en el efecto oxidante del yodo y el reductor de los yoduros.

2.4 Efecto del disolvente en la Oxidación y Extracción.

La naturaleza del disolvente juega un papel muy importante en las reacciones catalíticas llevadas a cabo en fase líquida. Este efecto en la oxidación de varios compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno sobre zeolitas de titanio se ha investigado previamente. Los resultados obtenidos muestran que el comportamiento catalítico se ve afectado muy fuertemente por la naturaleza del disolvente, pero no se

ha podido establecer una correlación directa entre la naturaleza del disolvente y la eficiencia para todos los casos. [2]. Los disolventes utilizados en este estudio son:

2.4.1 Acetonitrilo

El acetonitrilo es un disolvente dipolar aprótico utilizado para el proceso de extracción con pureza de 99.9%.

2.4.2 γ -Butirolactona

La γ -butirolactona es igualmente un disolvente dipolar aprótico con 99% de pureza.

2.4.3 Etanol

El etanol es también un disolvente polar pero a diferencia de los dos anteriores es prótico.

2.5 Efecto de compuestos nitrogenados presentes en el diesel.

Como punto importante de este estudio es evaluar la influencia de los compuestos nitrogenados. El análisis se hizo adicionando indol al disolvente de extracción. La adición se hizo la fase de extracción porque en ella tenemos presentes los compuestos dibenzotiofénicos extraídos y sus correspondientes sulfonas, para así observar el efecto sobre estos compuestos organoazufrados.

Esto se hizo para observar si había una reducción importante en la producción de los compuestos oxidados, ya que se considera un veneno para la reacción. El indol presente en cada uno de los disolventes fue con una concentración de 200ppm de éste.

CAPÍTULO III.

RESULTADOS

CAPÍTULO III. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización de los catalizadores por sus propiedades estructurales y texturales además de la actividad catalítica de cada uno de ellos. Se estudiará el efecto del disolvente presente en cada sistema de reacción y su contribución en la producción de compuestos oxidados, así como el efecto de la presencia de compuestos nitrogenados en el proceso.

3.1 Caracterización de catalizadores.

3.1.1 Propiedades texturales

Para comparar los catalizadores empleados se grafica el volumen de poro contra diámetro de poro y se grafican las isotermas de adsorción y de desorción, las gráficas se presentan en las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

Las isotermas de adsorción-desorción que se observan en la figura 3.1 para catalizadores y soportes presentan un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas medianamente altas a excepción de los soportes de Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 y el catalizador de V/Al que se encuentran a presiones relativas menores a las anteriores.

Las isotermas según la IUPAC son del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos y son del subtipo IVa con poros en forma de capilares tubulares abiertos en ambos extremos y de capilares con forma de frasco de tinta, debido a que la isoterma es estrecha y las líneas de adsorción-desorción son cercanamente paralelas y por ello presentan una distribución de poros uniforme. Ver Apéndice A.

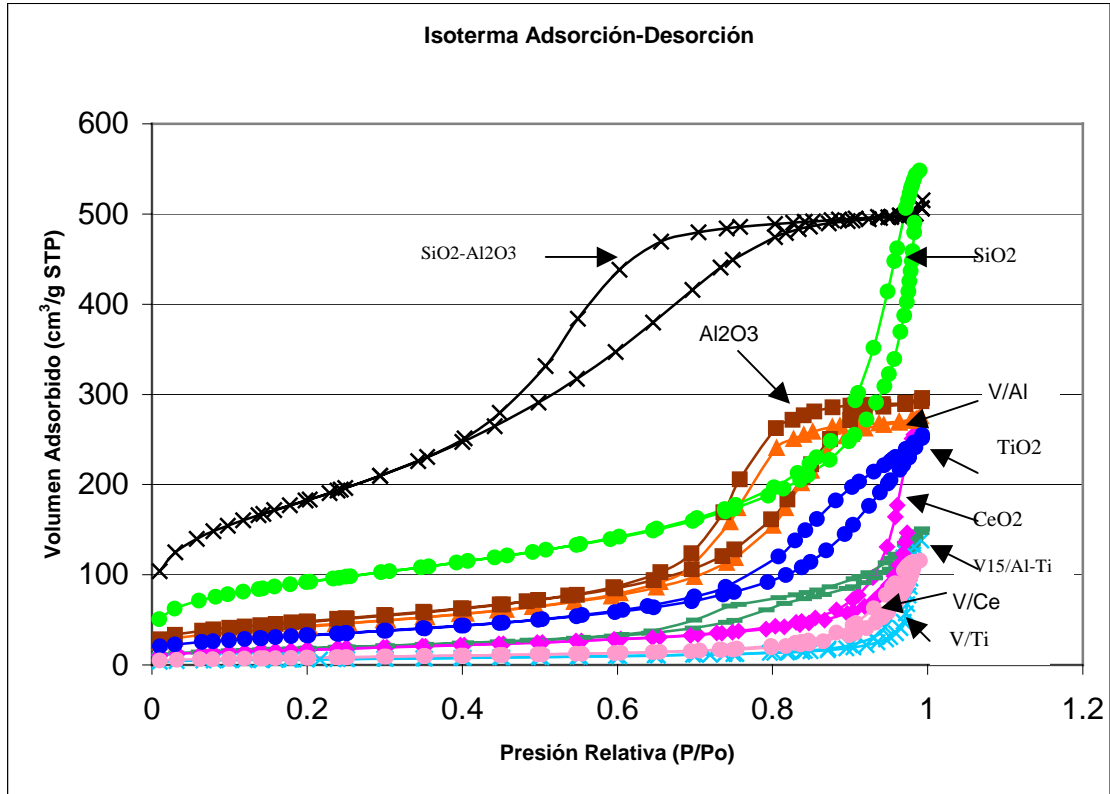


Fig. 3.1. Isoterma de adsorción-desorción para catalizadores y soportes.

Para los casos de los soportes de Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el catalizador de V/Al , la histéresis de las isothermas no son tan verticales como en los demás casos por lo tanto es un isoterma de tipo IVb, teniendo con esto que se conserva la forma de los poros que es en frasco de tinta con cuello estrecho.

Teniendo en cuenta que las histéresis que presentaron una diferencia al ser más verticales, son las que en su composición tienen Al_2O_3 se puede considerar que tiene un efecto importante en el catalizador. Al analizar la isoterma del catalizador mixto de $\text{V}_x/\text{Al-Ti}$, se observa que tiende a volverse más vertical hacia al final. Se muestra con ello la presencia de titanía en este catalizador y como cambia las propiedades texturales de éste, ya que como se observa en la gráfica 3.1 la isoterma del catalizador soportado en titanía es la más vertical; por ello el comportamiento del catalizador mixto cambia a pesar de contener alúmina en su composición haciendo la isoterma de éste del tipo IVa.

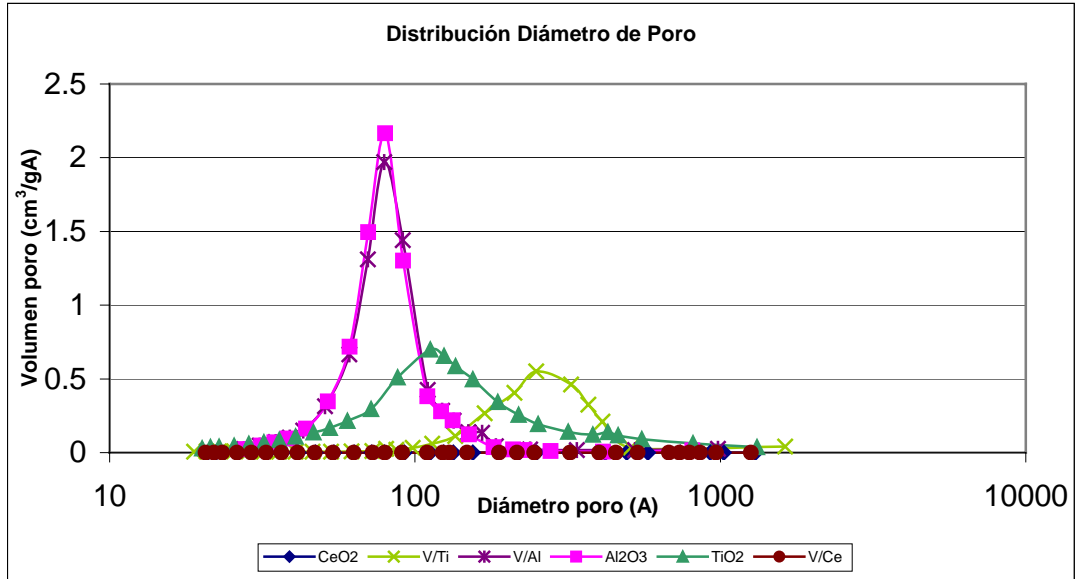


Fig. 3.2. Distribución de diámetro de poro de los soportes y catalizadores.

La distribución de diámetro de poro muestra para el caso del soporte de Al_2O_3 y el catalizador de V/Al que sólo hay disminución en el volumen de poro a diferencia del diámetro de poro que se conserva. En el soporte TiO_2 y su correspondiente catalizador si se presenta un incremento de diámetro promedio de poro y una disminución del volumen de éste para el catalizador V/Ti. Para la CeO_2 la distribución se muestra en la figura 3.2.A observando que tanto el volumen de poro como el diámetro en V/Ce disminuyen en comparación del CeO_2 .

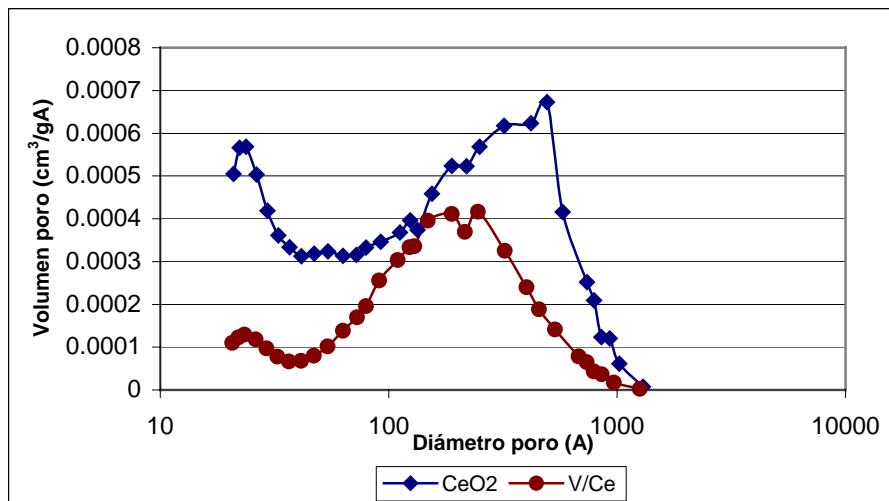


Fig. 3.2.A Distribución de diámetro de poro para CeO_2 y V/Ce.

Para el caso del catalizador mixto de $V_x/Al-Ti$ se hizo el estudio con 3 diferentes contenidos de fase activa para ver el efecto de ésta en la producción de sulfonas. En la figura 3.3 se presenta la gráfica de distribución de poro para este catalizador en media monocapa (7.5% peso), monocapa (15% peso) y monocapa y media de V_2O_5 (22.5% peso).

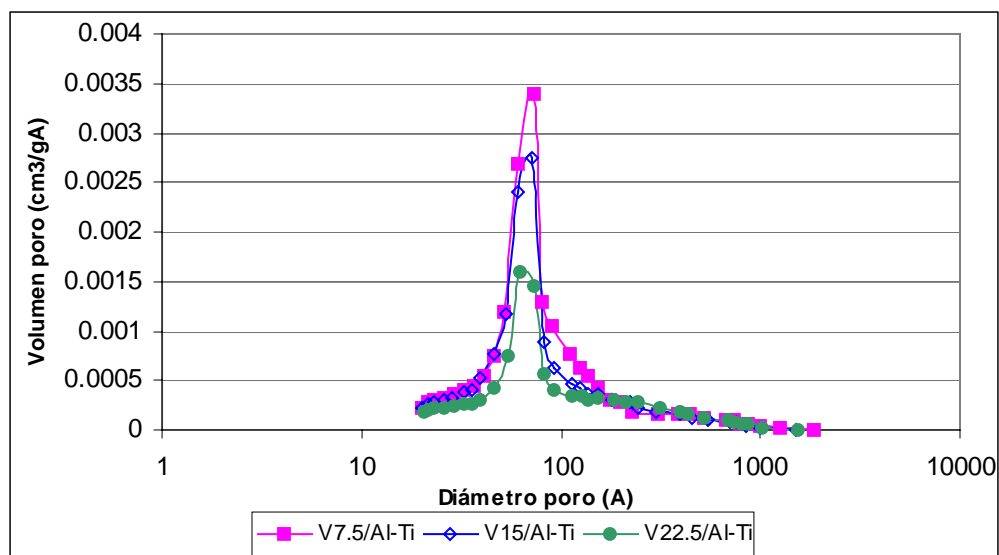


Figura 3.3. Distribución de poro de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ con diferente contenido de V_2O_5 .

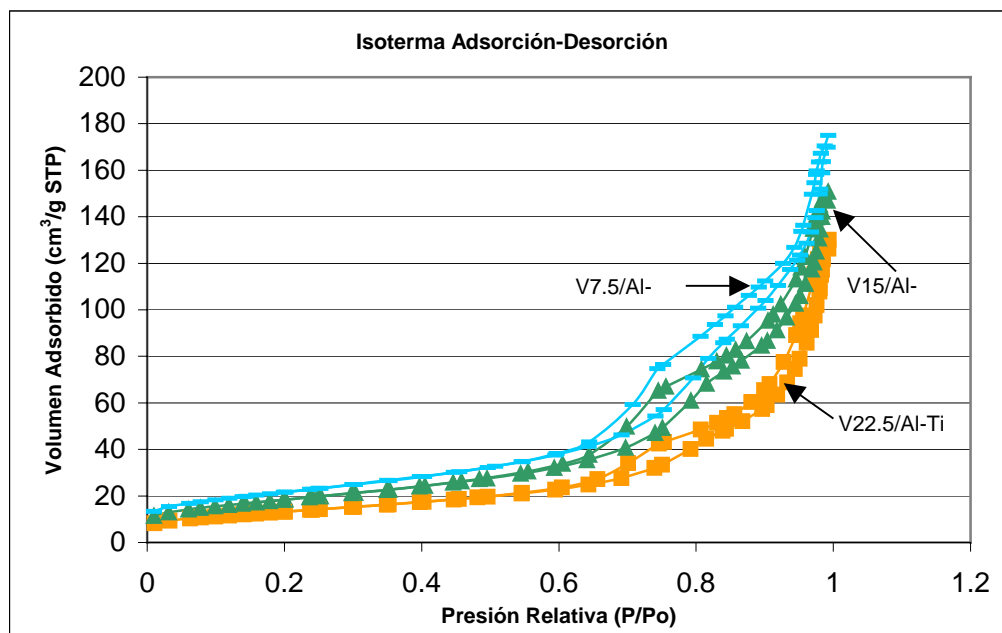


Fig. 3.4 . Isotherma de adsorción-desorción para catalizadores $V_x/Al-Ti$ con diferente contenido de vanadio.

En la tabla 3.1 se presentan las propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de catalizadores

Catalizador	Nomenclatura	Volumen poro (cm ³ /g)	Area (m ² /g)	% V ₂ O ₅ Teórico	Diámetro poro promedio (Å)
V ₂ O ₅ /CeO ₂	V/Ce	0.150	29	6.0	208
V ₂ O ₅ /TiO ₂	V/Ti	0.214	22	12.0	343
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	V/Al	0.430	156	17.5	78
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ .TiO ₂ 15% peso	V15/Al-Ti	0.224	66	15.0	135

Tabla 3.2 Propiedades texturales de los catalizadores de Vx/Al-Ti.

Catalizador	Nomenclatura	Volumen poro (cm ³ /g)	Area (m ² /g)	% V ₂ O ₅ Teórico	Diámetro poro promedio (Å)
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ .TiO ₂ 7.5% peso	V7.5/Al-Ti	0.245	78	7.5	110
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ .TiO ₂ 15% peso	V15/Al-Ti	0.224	66	15.0	135
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ .TiO ₂ 22.5% peso	V22.5/Al-Ti	0.192	48	22.5	160

En la tabla 3.2 se observa que la presencia de vanadio tiene un efecto normal sobre el área específica del soporte, pues al aumentar la concentración de vanadio disminuye el área específica.

La forma de las isothermas que se observan en la Figura 3.4 no cambian, según la IUPAc son del tipo IVa lo que nos dice que tiene poro en forma de capilares tubulares abiertos en ambos extremos y de capilares con forma de frasco de tinta, debido a que la isoterma es estrecha y las líneas de adsorción-desorción son cercanamente paralelas y por ello presentan una distribución de poros uniforme.

De acuerdo a la Tabla 3.2 la concentración de vanadio cambia significativamente el diámetro promedio de poro y el volumen de poro, los cuales aumentan al aumentar la cantidad de vanadio presente en los catalizadores. Puede atribuirse a que los poros más pequeños son obstruidos por la impregnación del V₂O₅ y los poros con mayor diámetro al tener mayor saturación en la superficie como resultado del aumento de la cantidad de pentóxido no serán obstruidos como los pequeños quedando así disponibles.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

A continuación se muestran algunos de las micrografías en los cuales se observa la dispersión de la fase activa en el soporte, observando que para el caso de los catalizadores de sílice y sílice-alúmina no se logró una buena impregnación por lo que ya no fueron utilizados para las demás pruebas de caracterización y las de actividad.

En la Figura 3.5 se observa una clara impregnación de la fase activa sobre el soporte ya que se nota un color uniforme y una fotografía homogénea, a diferencia de la microscopía mostrada en la Figura 3.6 en la cual se observan la fase activa y el soporte separados, es decir, no hay una impregnación de ambas fases (V_2O_5 y soporte). En este catalizador se notan la fase del V_2O_5 en color blanco y el soporte de $SiO_2-Al_2O_3$ en uno más tenue, logrando que sólo una pequeña cantidad de la fase activa se fijara en el soporte.

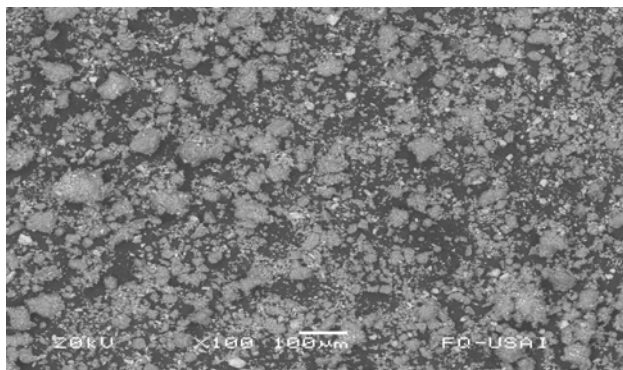


Figura 3.5 Micrografía de SEM-EDX de V/Al.

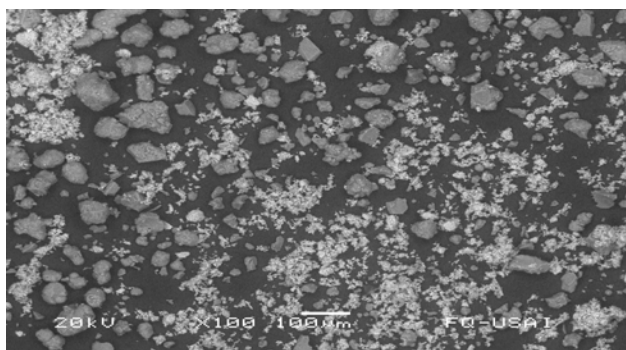


Figura 3.6 Micrografía de SEM-EDX de V/Si-Al.

3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Teniendo los difractogramas de DRX de cada uno de los catalizadores empleados que se muestran en la figura 3.7, se observan las especies de V_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 y CeO_2 presentes. En éstos se observa la presencia de V_2O_5 en todos los catalizadores, sólo que varía la cantidad presente de ésta en cada uno debido a la proporción que se puso en cada uno de ellos durante su preparación, es decir, al analizar el caso del catalizador soportado en ceria se observa muy poca cantidad de la fase activa ya que sólo se puso un 6% peso de ella y por el contrario como se puede observar en el caso del catalizador soportado en alúmina en el cual se observan muchos picos del pentóxido de vanadio, éste fue adicionado en un 17.5% peso, siendo el que tiene más cantidad.

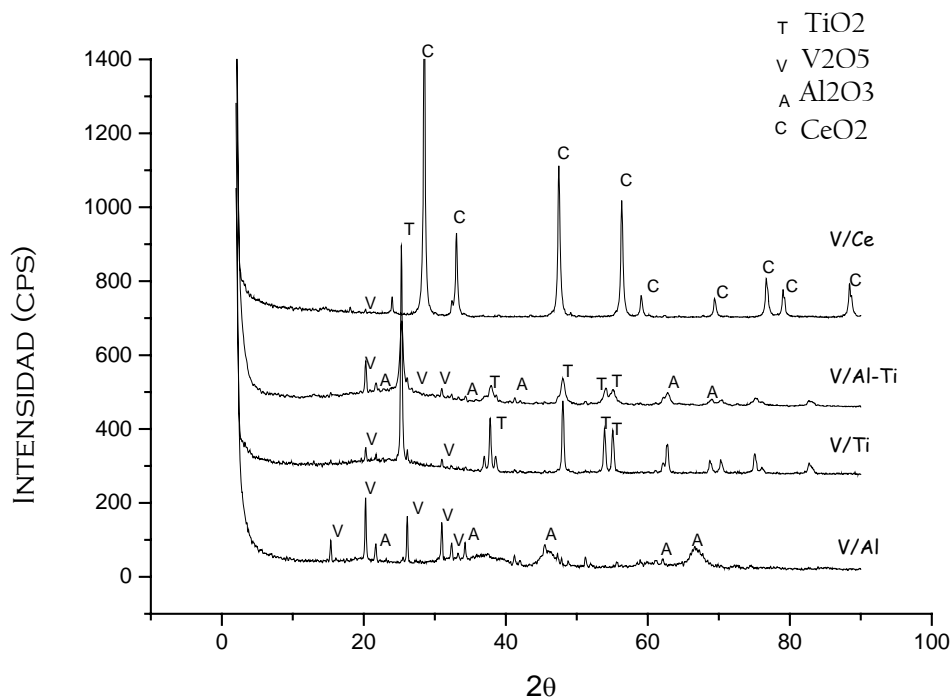


Figura 3.7 Difractogramas de rayos X de V_2O_5 en diferentes soportes.

Los picos característicos del V_2O_5 se observan en $2\theta = 15^\circ$ (33), 20° (100), 26° (75), 31° (52) y 32° (25); la intensidad de estos picos varía en cada catalizador dependiendo de la presencia de éste en ellos. La intensidad es el valor en paréntesis después de cada ángulo 2θ .

Para los soportes los picos característicos de ellos son para $\gamma-Al_2O_3$: 19.596° (35), 31.962° (45), 37.635° (65), 39.524° (40), 45.827° (80), 60.511° (10) y 66.822° (100); para la TiO_2 anatasa: 25.28° (100), 37.8° (20), 48° (35), 53.89° (20) y 55° (20) y para la CeO_2 cerianita: 28.555° (100) , 33.082° (30), 47.479° (52) y 56.335° (42).

Para el catalizador mixto de $V_x/AlTi$, se hizo el análisis con 7.5, 15 y 22.5% peso de pentóxido de vanadio y el difractograma se muestra en la Figura 3.8 .

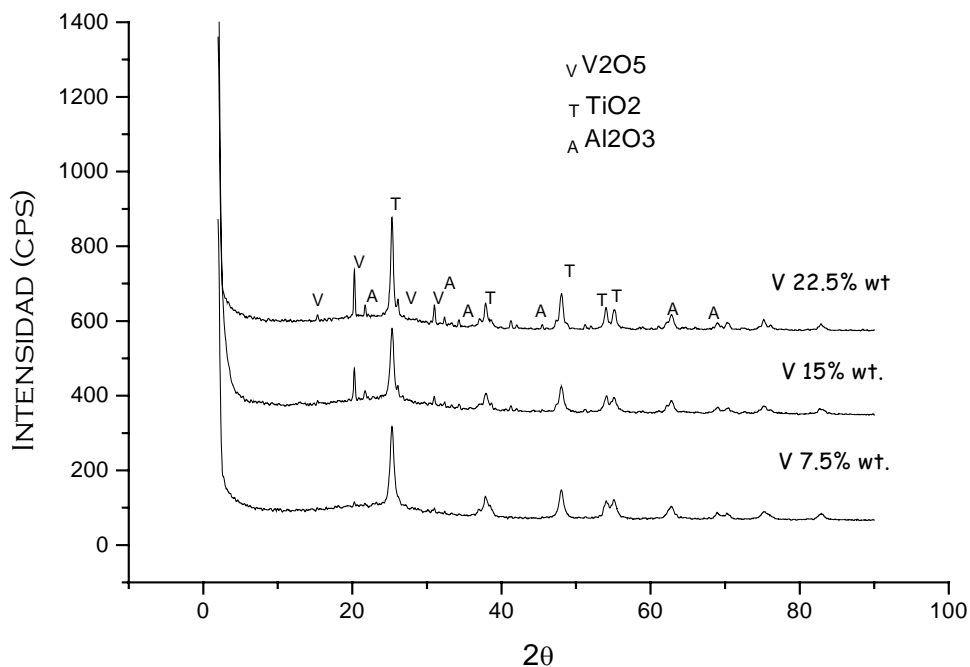


Figura 3.8 Difractogramas de rayos X de $V_x/Al-Ti$ con diferente proporción de V_2O_5 .

En la Figura 3.8 se observa claramente el incremento o el crecimiento de los picos del pentóxido de vanadio al aumentar su concentración en ellos. Por lo que con esta técnica comprobamos que se tienen todas las especies que se esperaban al encontrar sus picos característicos.

3.1.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Con esta técnica buscamos explicar porque un catalizador contribuye en mayor o menor medida a incrementar la producción de compuestos oxidados de los compuestos tiofénicos correspondientes, si es que la actividad depende de la reducibilidad del V. El V_2O_5 tiene una T_{max} de $680^\circ C$ y empieza a reducirse a $530^\circ C$. En la Figura 3.9 se observa al graficar la señal (mV) que nos da el aparato contra la temperatura podemos observar a qué temperatura comienza a reducirse cada especie y con ello analizar la contribución de cada catalizador al sistema de reacción.

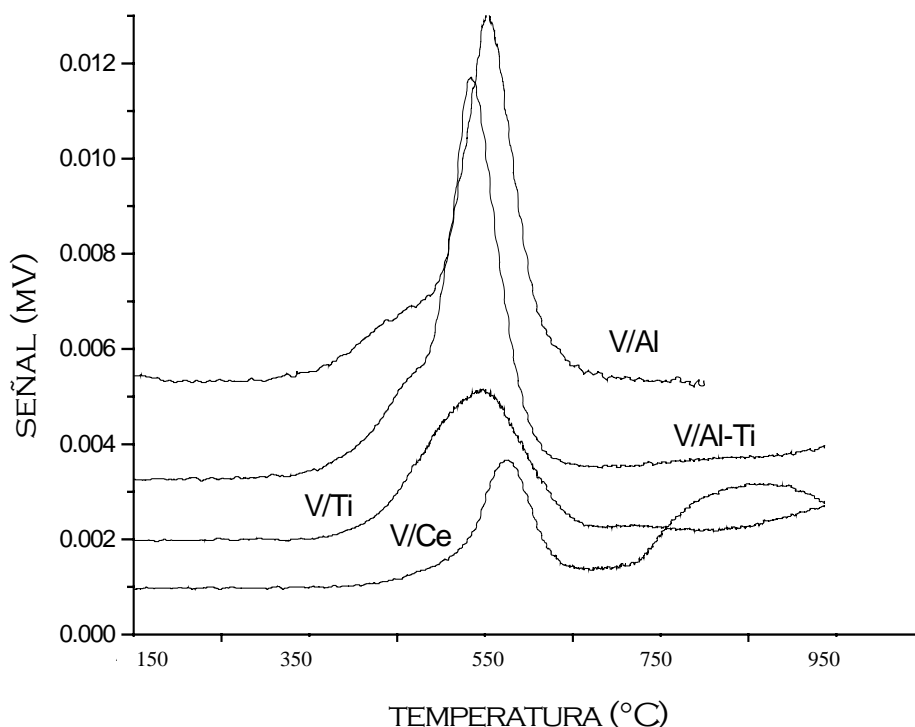


Figura 3.9. Reducción a temperatura programada de catalizadores de V_2O_5 sobre diferentes soportes.

Tabla 3.3 Porcentaje de reducibilidad para catalizadores de V₂O₅ sobre diferentes soportes.

Catalizador	% reducibilidad	T max (°C)
V/Al	98.57	550
V/Ti	91.84	545
V/Ce	91.57	570
V15/Al-Ti	96.89	530

Como se observa en la tabla 3.3, el porcentaje de reducibilidad se encuentra en valores de 90% hasta casi 100% para todos los catalizadores. Ver Apéndice H. Este porcentaje indica qué tanta disponibilidad tiene cada especie para reducirse. Más adelante se presentará la producción de sulfonas con cada catalizador, mostrando la siguiente tendencia: V/Al > V/Al-Ti > V/Ti > V/Ce. Comparando con la tabla 3.3, el porcentaje de reducibilidad sigue un orden similar, es decir, el catalizador de V/Al es más reducible que el de V/Al-Ti y éste que los de V/Ti y V/Ce.

Con esta correlación podemos decir que a mayor valor de porcentaje de reducibilidad el catalizador tiene mayor cantidad de especie disponible para reducirse, lo que puede explicar el porque es más activo y nos da mayor producción de sulfonas en la reacción ODS. Los catalizadores tienen un porcentaje complementario que no se reduce, por ejemplo en el caso del catalizador de V/Al el 1.43% restante no se redujo porque la falta de reducción de esa parte pudo haberse efectuado después de 1000°C (temperatura máxima a la cual opera el equipo) o por la alta interacción entre el soporte y la fase activa.

Los picos representativos de cada catalizador muestran la temperatura a la cual la especie empieza a reducirse, si la temperatura es mayor nos dice que la reducción es más drástica y por lo tanto ese catalizador necesita de mayor temperatura para manifestar su actividad. Esto se puede notar en la figura 3.9 en la cual se observa que el catalizador de V/Ce que es el que da menor producción de compuestos oxidados es el que comienza a reducirse a temperatura mayor a diferencia de los demás. Esta diferencia es de aproximadamente 20°C respecto a los demás catalizadores, ya que

para el caso de V/Al, V/Ti y V/Al-Ti la temperatura a la cual empiezan a reducirse es de 372 °C y la del V/Ce es de 452 °C.

Esta técnica también se empleó para el catalizador de V/Al-Ti preparados con 7.5, 15 y 22.5% peso de fase activa para ver el efecto de la cantidad de V₂O₅ presente. La figura 3.10 representa los termogramas correspondientes.

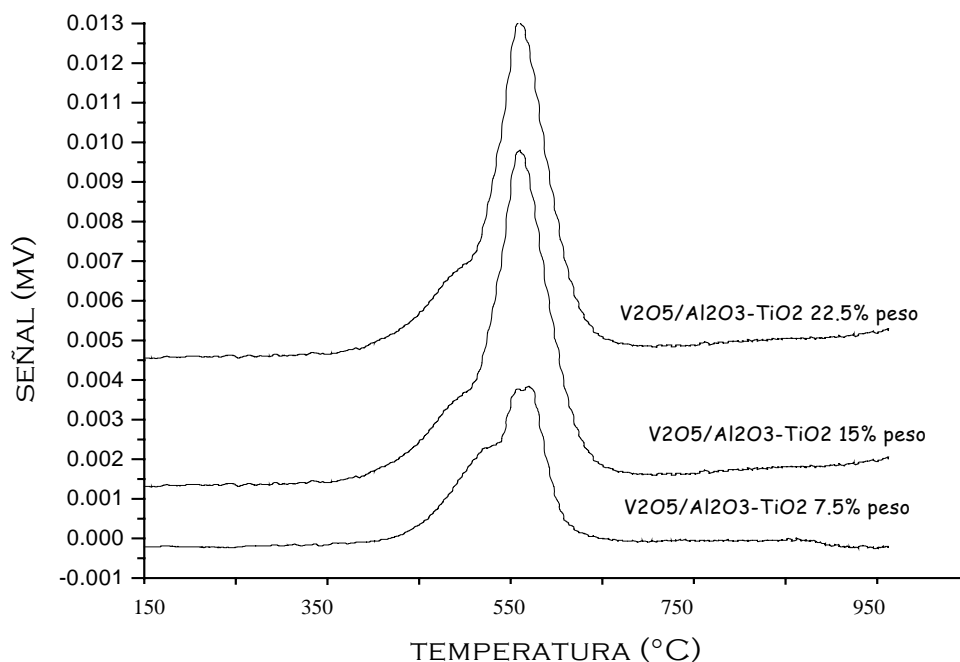


Figura 3.10 Reducción de catalizadores de V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ con diferente proporción de fase activa de 25 °C hasta 1000 °C.

Tabla 3.4 Porcentaje de reducibilidad para catalizadores de V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ con diferente proporción de fase activa (V₂O₅).

Catalizador	% reducibilidad	T max (°C)
V7.5/Al-Ti	98.38	530
V15/Al-Ti	96.89	530
V22.5/Al-Ti	94.41	535

La reducción aumenta entre menor sea la cantidad de pentóxido de vanadio presente en el catalizador. La disminución de este porcentaje puede deberse que entre mayor sea la cantidad de fase activa adicionada al catalizador hay menor interacción entre ella y el soporte lo que no favorece su reducción. La tendencia de producción de sulfonas, la cual se mostrará más adelante; para este catalizador es: V7.5/Al-Ti > V15/Al-Ti > V22.5/Al-Ti; y el porcentaje de reducibilidad aumenta en el mismo orden.

3.2 Efecto del catalizador en el proceso Oxidación y Extracción.

3.2.1 Efecto del soporte

Primero se evaluó si el soporte es completamente inerte o éste presenta actividad catalítica. Después de observar su comportamiento se prepararon los catalizadores, es decir, se depositó pentóxido de vanadio (V_2O_5) sobre los soportes de Al_2O_3 y TiO_2 .

En el análisis de la actividad de los soportes con peróxido de hidrógeno se tiene que para el caso de los soportes de Al_2O_3 , SiO_2 , $SiO_2-Al_2O_3$, el mayor consumo de peróxido de hidrógeno se presenta en los 10 minutos, después se observa un valor constante en concentración del peróxido, por lo que ya no hay mayor descomposición. A diferencia de éstos, los soportes de CeO_2 , TiO_2 y $Al_2O_3(5\%)-TiO_2(95\%)$ descomponen constantemente el peróxido de hidrógeno hasta llegar a los 60 minutos; en este tiempo se observa para los tres soportes que la concentración de H_2O_2 remanente es de 0.225 M. En los soportes de titania, ceria y el mixto de alúmina-titania se presenta el mayor consumo de peróxido. En la figura 3.11 se representa la cantidad remanente de H_2O_2 después de 60 min a $60^\circ C$.

En relación con lo propuesto en las hipótesis se observa que hay una pequeña contribución en cuanto a producción de sulfonas por parte de los soportes ya que tienen la capacidad de descomponer el H_2O_2 , por lo cual se prevé que aporten actividad catalítica. Al oxidarse consumen el peróxido de hidrógeno necesario para la oxidación de los compuestos tiofénicos a sus sulfonas.

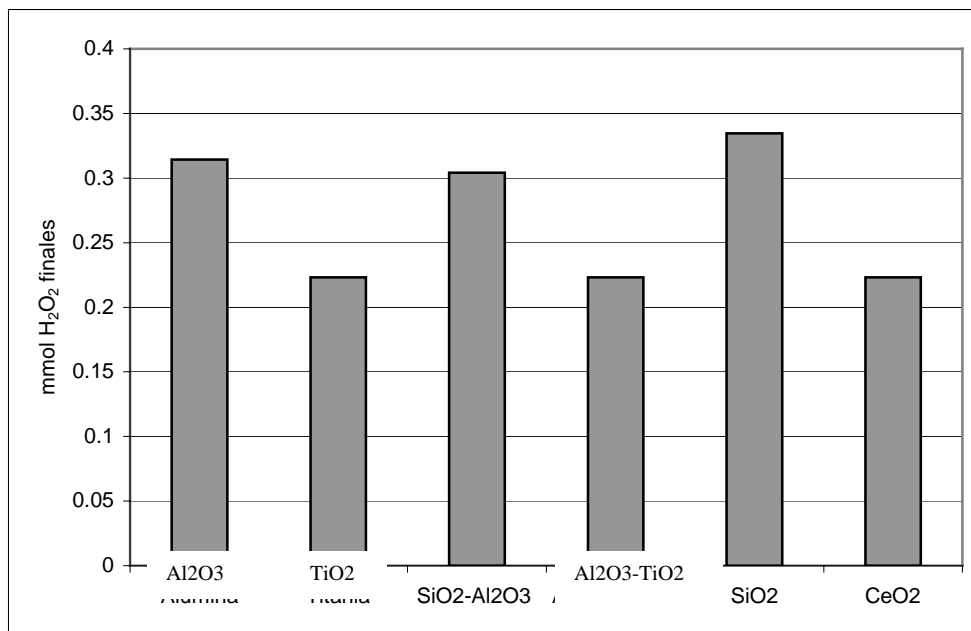


Figura 3.11. Descomposición de H₂O₂ para todos los soportes a t=60 min y T=60 °C. Concentración inicial de H₂O₂ de 9.7 mmol.

Pruebas de Actividad.

En la Tabla 3.5 se observa claramente la producción de los compuestos oxidados (sulfonas), en presencia únicamente de los soportes que toman el papel de catalizadores (alúmina y titania) y de los dos agentes oxidantes analizados (H₂O₂ y TBHP). Como se puede observar los soportes Alúmina (Al₂O₃) y Titania (TiO₂) por sí solos dan actividad con el uso de H₂O₂ como agente oxidante. La actividad de los soportes se observa en la producción de sulfonas; obteniéndose la mayor actividad con titania.

En las pruebas en las que se utilizó como oxidante el TBHP y como soportes Al₂O₃ y TiO₂, la producción de sulfonas es ligeramente mayor con el uso de Alúmina. En la Tabla 3.5 se presentan los porcentajes de producción de compuestos oxidados para ambos sistemas. Los soportes por sí solos presentan actividad catalítica dando % de producción de alrededor de 10% para el caso del H₂O₂ y de 15% aproximadamente para el TBHP.

Tabla 3.5. Producción de sulfonas, utilizando TiO_2 y Al_2O_3 en presencia de H_2O_2 y TBHP a $t=60$ min y $T=60^\circ\text{C}$.

Producción (%)	H_2O_2		TBHP	
	Alúmina	Titania	Alúmina	Titania
BTO_2	8.1	8.8	9.3	4.6
DBTO_2	9.4	17.2	14.8	14.4
4MeDBTO_2	4.9	5.4	12.8	12.3
$4,6\text{ DMeDBTO}_2$	2.5	2.4	10.2	9.7

En el caso del TBHP, utilizando Alúmina hay mayor producción de sulfonas en casi todos los casos a excepción de la sulfona del DBT que sube con titania como catalizador y peróxido de hidrógeno.

Comparando los dos soportes (Alúmina y Titania) estudiados y analizados hasta este momento, con el uso de dos agentes oxidantes diferentes (H_2O_2 y TBHP), tenemos que en el caso del TBHP, utilizando alúmina hay mayor producción de sulfonas en casi todos los casos a excepción de la sulfona del DBT. Por lo tanto el soporte que es menos inerte en el sistema es la alúmina ya que es la que presenta mayor producción de sulfonas. Con ello se comprueba que los soportes no son inertes como se había supuesto y como se notó en las primeras pruebas de descomposición de peróxido de hidrógeno, al apreciar el consumo de éste.

3.2.2 Actividad de los catalizadores de V/Al, V/Ti, V/Ce y V/Al.Ti.

En la figura 3.12 se presentan los resultados de la producción de sulfonas con los 4 diferentes catalizadores empleados ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$), se observa que la producción para todas las sulfonas de los DBT's decrece de la siguiente manera: $\text{V/Al} > \text{V/Ti} > \text{V/Ce} > \text{V/Al.Ti}$.

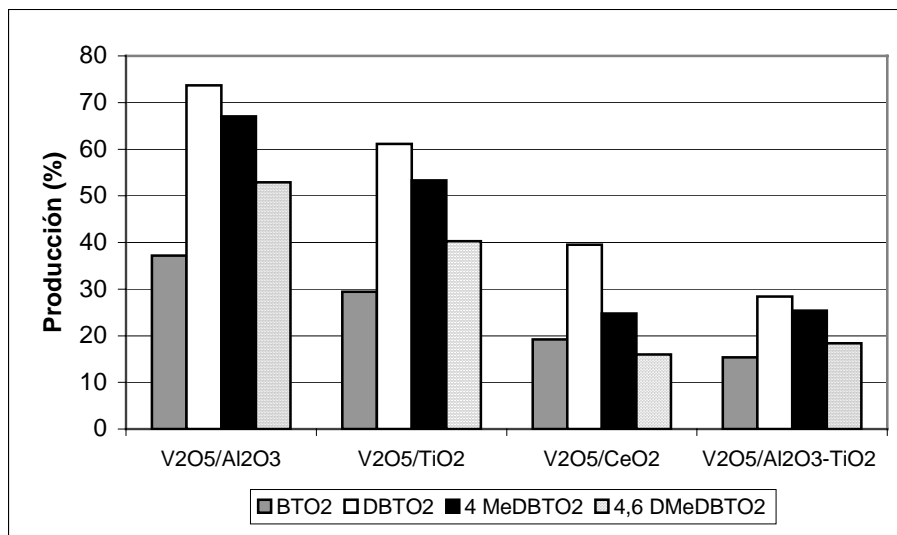


Figura 3.12. Producción de Sulfonas, utilizando V₂O₅/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂, V₂O₅/CeO₂ y V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ como catalizadores, acetonitrilo como disolvente y H₂O₂ como agente oxidante a t=60 min y T=60 °C.

Analizando para los mismos catalizadores el caso de la extracción (figura 3.13), tenemos que para el BT, 4-MeDBT y 4,6-DMeDBT el catalizador de V₂O₅/TiO₂ es el que contribuye a la mejor extracción de estos compuestos tiofénicos y para el caso del DBT es el de V₂O₅/CeO₂. En el caso de la extracción no se observa un patrón claro de los compuestos tiofénicos.

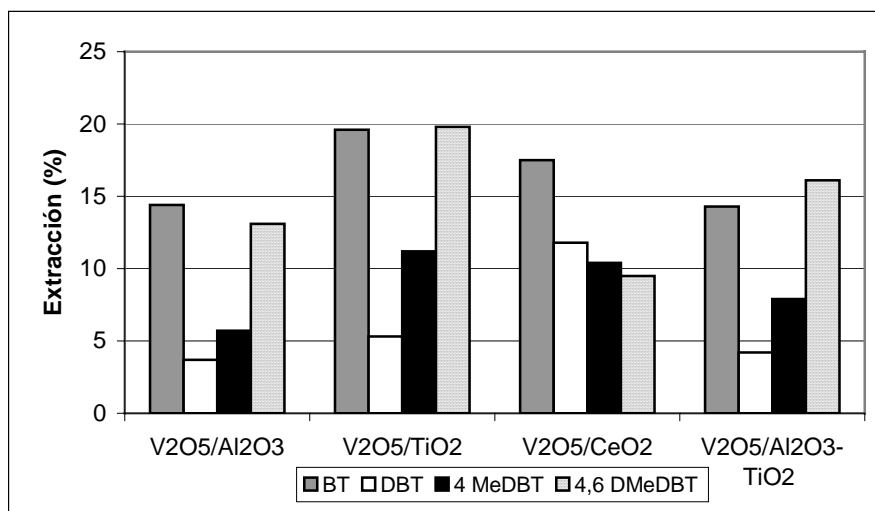


Figura 3.13. Extracción, utilizando V₂O₅/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂, V₂O₅/CeO₂ y V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ como catalizadores, acetonitrilo como disolvente y H₂O₂ como agente oxidante a t=60 min y T=60 °C.

Analizando la remoción total de los compuestos presentes en el diesel debida a la extracción al disolvente y su oxidación a sulfonas tenemos la figura 3.14, la cual muestra la tendencia de remoción.

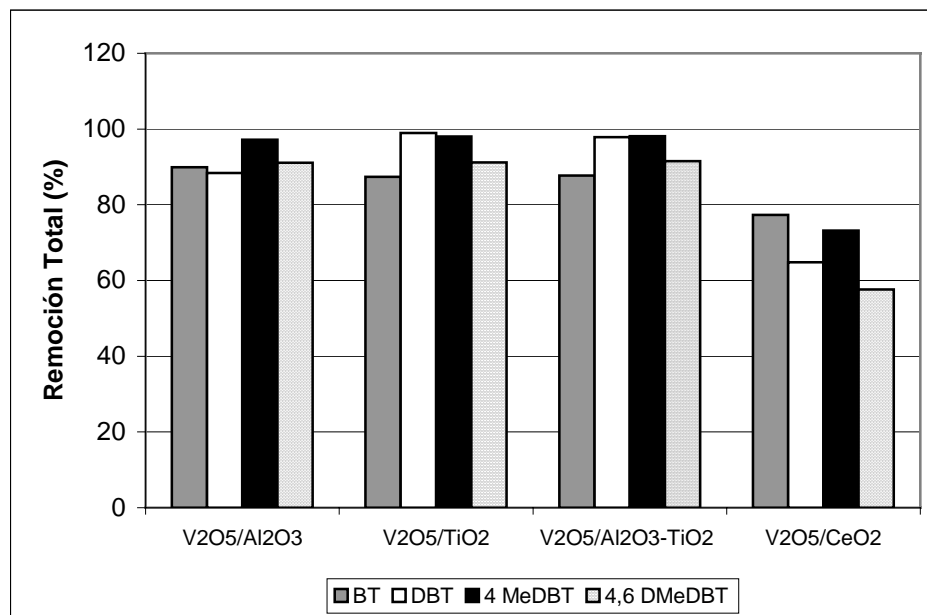


Figura 3.14. Remoción total, utilizando V₂O₅/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂, V₂O₅/CeO₂ y V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ como catalizadores, acetonitrilo como disolvente y H₂O₂ como agente oxidante a t=60 min y T=60 °C.

En la figura 3.14 se observa que los catalizadores de V/Al, V/Ti, V/Al-Ti presentan una remoción total muy similar. El catalizador menos efectivo es el de V/Ce que muestra una remoción menor en todos los compuestos tiofénicos.

Esto puede deberse, como ya hemos analizado anteriormente, a sus propiedades texturales y estructurales. El catalizador de V/Ce necesita una temperatura mayor para reducirse lo que haría el proceso más drástico y como fue trabajado a iguales condiciones que los demás se observa esa disminución en remoción de compuestos tiofénicos.

3.2.3 Evaluación del efecto de la cantidad de fase activa en los catalizadores de V_x/Al-Ti

El propósito de este punto es conocer si la cantidad de fase activa presente en el catalizador es un factor determinante en la extracción, producción y remoción total de sulfonas. Este análisis se hizo con catalizador mixto de V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ con 7.5, 15 y 22.5% peso de fase activa, correspondientes a media monocapa, monocapa y monocapa y media respectivamente.

Tabla 3.6 Producción de sulfonas (%) utilizando V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ con diferente carga de V₂O₅, acetonitrilo como disolvente, H₂O₂ como oxidante a T= 60 °C y t= 60 min.

Sulfonas	V7.5/Al-Ti	V15/Al-Ti	V22.5/Al-Ti
BTO ₂	15.9	15.4	11.5
DBTO ₂	49.0	28.4	37.1
4 MeDBTO ₂	36.8	25.4	28.0
4,6 DMeDBTO ₂	22.0	18.4	10.7

En la tabla 3.6 observamos la tendencia en producción de sulfonas, la cual en general aumenta al tener menor cantidad de fase activa soportada en el catalizador: 7.5% peso > 15% peso > 22.5% peso. Esto puede atribuirse a que hay mayor cantidad de sitios disponibles para que se presente una interacción más grande entre el soporte y la fase activa en el catalizador con menor cantidad de ésta, es decir, entre menos saturada esté la superficie del soporte mejor será la interacción y habrá mayor contribución del catalizador a su actividad debido a la disponibilidad de sitios activos.

Tabla 3.7 Remoción total utilizando V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ con diferente carga de V₂O₅, acetonitrilo como disolvente, H₂O₂ como oxidante a T= 60 °C y t= 60 min.

Compuesto tiofénico	V7.5/Al-Ti	V15/Al-Ti	V22.5/Al-Ti
BT	87.6	87.7	83.9
DBT	91.9	97.9	94.0
4 MeDBT	94.9	98.1	94.3
4,6 DMeDBT	84.9	91.5	81.1

Al observar la tabla 3.7 notamos que la mayor remoción total que incluye tanto extracción como producción se da con el catalizador que tiene la proporción de fase activa correspondiente a su monocapa (15% peso) y las correspondientes a media monocapa y monocapa y media presentan valores muy similares siendo ligeramente mayores los de 7.5% peso. Estos cambios en la producción pueden atribuirse a las diferencias durante el proceso de extracción.

3.2.4 Consumo del agente oxidante (H_2O_2) durante la reacción en presencia de diferentes disolventes.

Durante la reacción, el peróxido de hidrógeno se evalúa con titulaciones iodométricas. Se observó que el H_2O_2 se descompone y además su descomposición es diferente con cada disolvente. Así como a mayor descomposición del agente oxidante mayor es la producción de sulfonas.

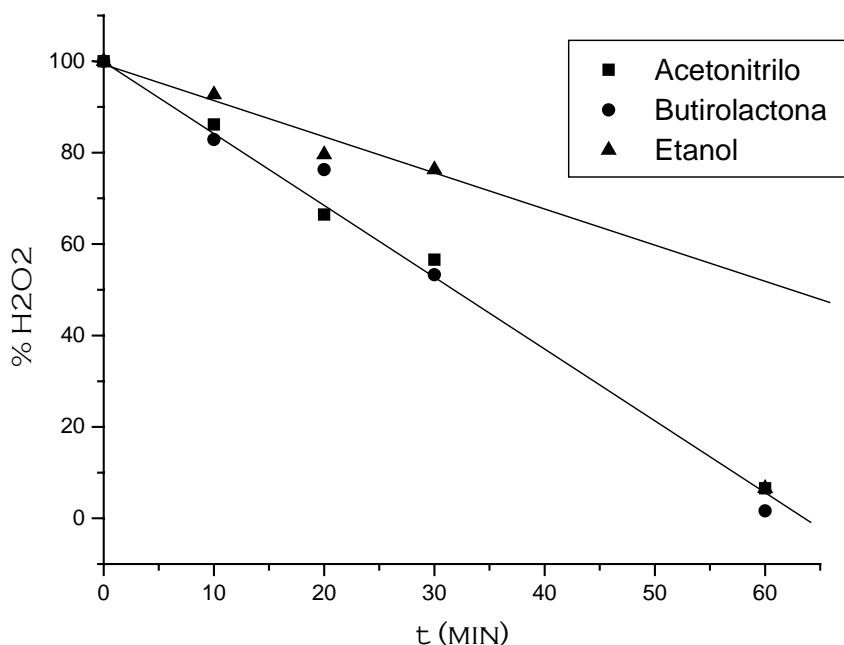


Figura 3.15. Consumo de H_2O_2 en presencia de Al_2O_3 como catalizador durante la reacción de ODS a $T=60^\circ C$ para diferentes disolventes.

En la figura 3.15 se observa que el comportamiento que presentan el acetonitrilo y la butirolactona es muy similar. Ambos consumen mayor cantidad de H_2O_2 que el etanol. Como se mencionó anteriormente los tres disolventes son polares pero a diferencia del acetonitrilo y la butirolactona que son disolventes dipolares apróticos, el etanol es prótico.

Con esto se puede ver la importancia que tienen tanto el catalizador como el disolvente para generar especies oxidadas. De acuerdo con estos resultados, Struckul [1992] menciona que el peróxido de hidrógeno debe ser activado para mejorar su reactividad. El pentóxido de vanadio complementa esta activación generando metales peroxo-complejos ya que descomponen fácilmente el H_2O_2 en medio aprótico.

Además la energía molar de transición (E_{T30}) que representa un parámetro empírico de polaridad, Hulea y col. [1996], presenta la misma tendencia a la observada en la descomposición de H_2O_2 en disolventes dipolares apróticos: E_{T30} Acetonitrilo= 45.6 kcal/mol y la de la butirolactona= 44.3.

El papel de los disolventes dipolares apróticos en este tipo de reacciones es aumentar la estabilidad de la forma reducida de los metalocomplejos debido a que se tiene una más efectiva solvatación de los solventes donadores de protones.

El acetonitrilo ha sido usado en la oxidación severa con H_2O_2 , Koslov y col. [2005] debido a su gran habilidad para reaccionar con este oxidante y producir ácido peroxicarboximídico u óxidos de nitrilo que son oxidantes más efectivos. Adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno disminuyen la reacción del ácido peroxocarboximídico promoviendo la alta oxidación de estas especies con el reductor orgánico, Palomeque y col. [2002].

3.3 Efecto del disolvente en la Oxidación y Extracción.

Para observar el efecto del disolvente de extracción de sulfonas, se hicieron pruebas con: acetonitrilo, butirolactona y etanol con catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$.

3.3.1 Evaluación del acetonitrilo, butirolactona y etanol.

Analizando la extracción, producción y remoción total con los tres diferentes disolventes y los catalizadores de V/Al, V/Ti, V/Ce y V/Al-Ti se observa que el disolvente que presenta mayor extracción a su fase sin oxidar es la butirolactona (con este disolvente sólo se analizó el catalizador de V/Al), pero en el caso de la producción de sulfonas el que da la mayor es el acetonitrilo utilizando V/Al como catalizador y como ya se había analizado y comparado previamente con V/Ti.

La producción de sulfonas con el catalizador de ceria y el mixto de alúmina-titania es muy similar pero ambos casos dan menor producción que los catalizadores de alúmina y titania. Con etanol se puede observar que la extracción y la producción son mayores utilizando V/Ti y que en su extracción es más efectivo, con el acetonitrilo se tienen valores similares a la butirolactona. Analizando el catalizador mixto V15/Al-Ti, se observa un valor de extracción intermedio entre los soportados en alúmina y titania puras. Se nota un incremento por sólo ese 5 % de titania presente respecto al de alúmina (Ver Tabla 3.8). En la producción de las sulfonas con el etanol se observa un valor similar a la de la butirolactona por lo que se puede decir que el etanol y la butirolactona presenta un comportamiento similar e inverso a la del acetonitrilo. Estos valores se presentan en la Tabla 3.9

Tabla 3.8. Extracción de compuestos tiofénicos, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ en presencia de H_2O_2 y los diferentes disolventes a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Compuesto tiofénico	Etanol		Acetonitrilo				Butirolactona
	V/Al	V/Ti	V/Al	V/Ti	V15/Al-Ti	V/Ce	V/Al
BT	14.7	22.4	14.4	19.6	14.3	17.5	36.6
DBT	3.3	38.0	3.7	5.3	4.2	11.8	19.5
4 MeDBT	14.5	33.0	5.7	11.2	7.9	10.4	32.3
4,6 DMeDBT	12.4	27.4	13.1	19.8	16.1	9.5	38.5

Tabla 3.9. Producción de sulfonas, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ en presencia de H_2O_2 y los diferentes disolventes a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Sulfonas	Etanol		Acetonitrilo				Butirolactona
	V/Al	V/Ti	V/Al	V/Ti	V15/Al-Ti	V/Ce	V/Al
BTO ₂	5.7	7.60	37.2	29.4	15.4	19.2	11.5
DBTO ₂	7.2	22.8	73.0	61.1	28.4	39.5	36.5
4 MeDBTO ₂	4.1	11.3	67.0	53.3	25.4	24.8	25.5
4,6 DMeDBTO ₂	-	3.90	52.9	40.3	18.4	16.0	17.0

En la tabla 3.10 se muestra la remoción total de los compuestos tiofénicos para cada uno de los disolventes en presencia de los catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 y V_2O_5/TiO_2 para el caso del etanol, para el caso de la butirolactona sólo se analizó con el que está soportado en alúmina y para el acetonitrilo se hizo con los cuatro catalizadores.

En esta tabla se observa que la mayor remoción se da en los disolventes de la siguiente manera: acetonitrilo > butirolactona > etanol. Analizando el papel de los catalizadores en presencia de etanol y acetonitrilo se ve que en el caso del etanol la mayor remoción se da para el caso del BT y el DBT con el catalizador soportado en titanía pero para el 4- MeDBT y el 4,6-DMeDBT es el soportado en alúmina y cuando se utiliza acetonitrilo los valores de remoción son muy similares, lo que puede llevarnos a que ambos catalizadores nos dan una muy buena remoción; pero como observamos en la Tabla 3.9, la mayor producción de sulfonas nos la da el V_2O_5/Al_2O_3 lo que lo hace

una mejor opción ya que al final del proceso nos dará un producto con valor agregado como lo son los compuestos oxidados o sulfonas resultantes de la reacción.

Observando los resultados obtenidos con el catalizador V15/Al-Ti, la remoción total (%) es muy similar al caso de los catalizadores soportados en alúmina y titania, los porcentajes son muy similares a los soportados en alúmina y titania.

Tabla 3.10 Remoción total de compuestos tiofénicos, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 y V_2O_5/TiO_2 en presencia de H_2O_2 y los diferentes disolventes a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Compuesto tiofénico	Etanol		Acetonitrilo				Butirolactona
	V/Al	V/Ti	V/Al	V/Ti	V15/Al-Ti	V/Ce	V/Al
BT	65.0	66.7	89.9	87.4	87.7	77.3	88.2
DBT	78.8	86.0	98.4	99.0	97.9	94.8	96.1
4 MeDBT	78.1	63.1	97.2	98.0	98.1	73.2	93.9
4,6 DMeDBT	66.0	45.1	91.1	91.2	91.5	57.6	84.7

3.3.2 Pruebas de espectrofotometría de UV-visible.

Estas pruebas se realizaron para detectar las bandas de cada uno de los estados de oxidación del vanadio, ya que es la fase activa en todos los catalizadores empleados en estos análisis como V_2O_5 . Los estados de oxidación del vanadio son V^{3+} , V^{4+} y V^{5+} . Estas pruebas se hicieron en diferentes disolventes para observar si había claras diferencias en las bandas de absorción en cada uno de ellos y con esto explicar la importancia de los disolventes en el proceso de extracción en la ODS. Los disolventes empleados fueron: butirolactona, dimetilformamida, etoxietanol y acetonitrilo.

Las pruebas realizadas en el UV para ver el efecto de los disolventes en la extracción de compuestos tiofénicos se observan claramente dos máximos en 580 y 780 nm, y posteriormente se ubicaron para cada uno de los disolventes empleados para ver el valor de absorbencia. Sabiendo que a mayor absorbencia mayor reducción. Las bandas de absorción identificadas fueron para en V^{4+} de 780nm y para V^{3+} en 580nm.

Partiendo de una solución de metavanadato de amonio tenemos la siguiente reacción en medio ácido:

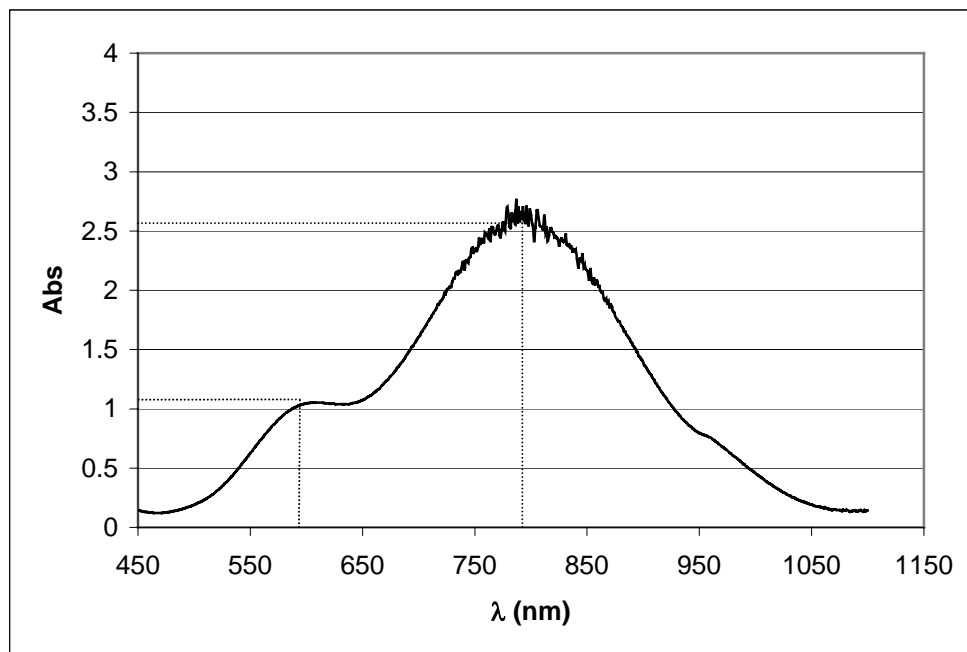


Figura 3.16 Espectro UV visible para metavanadato de amonio (NH_4VO_3).

Al analizar espectros similares al de la Figura 3.16 se muestra una solución de metavanadato de amonio oxidado con ácido oxálico para obtener e identificar las bandas de los diferentes estados de oxidación del vanadio. También se obtuvieron espectros similares para cada uno de los disolventes y se observó que no hay tendencias diferentes en ellas para así poder explicar su contribución en la remoción de compuestos tiofénicos presentes en el diesel.

Se identifican dos bandas claras asignadas a vanadio a diferentes estados de oxidación: 580 y 780 nm y se identificaron en los espectros de cada uno de los disolventes para así conocer la absorbancia de ambas bandas en ellos. En la tabla 3.11 se muestra que no hay diferencias en el valor obtenido de absorbancia. En el caso etoxietanol en la banda de 780 nm se observa un aumento de 4E^{-3} .

Tabla 3.11 Espectro UV visible para disolventes polares apróticos

Disolvente	Absorbencia	
	580 nm	780 nm
Butirolactona	0.0487	0.0405
Dimetilformamida	0.049	0.0417
Etoxietanol	0.0496	0.0458
Acetonitrilo	0.0501	0.0417

Al considerar que a mayor absorbencia mayor reducción, el etoxietanol es el disolvente que pudiese ayudar a obtener una mejor producción de sulfonas, seguido del acetonitrilo y la dimetilformamida. La butirolactona presenta el menor valor y como lo hemos observado anteriormente da muy poca producción de sulfonas pero es un muy buen disolvente de extracción porque es el que presenta mayores porcentajes de ésta.

3.4 Efecto de compuestos nitrogenados presentes en el diesel

Las pruebas se realizaron con una solución de indol en acetonitrilo, mezcla reactiva; V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador y con H_2O_2 . Las concentraciones de indol en el acetonitrilo fueron de 5000 ppm y 200 ppm. También se efectuó la reacción en ausencia del indol, como referencia.

3.4.1 Evaluación de la presencia de compuestos nitrogenados.

Estas pruebas se realizaron con dos disolventes: acetonitrilo y butirolactona. A continuación se presentan gráficas (Figuras 3.17 y 3.18) en las cuales se observa el efecto de los nitrogenados como veneno en la reacción. En estos experimentos se adicionó una gran cantidad de indol de 5000ppm y otra menor de 200ppm.

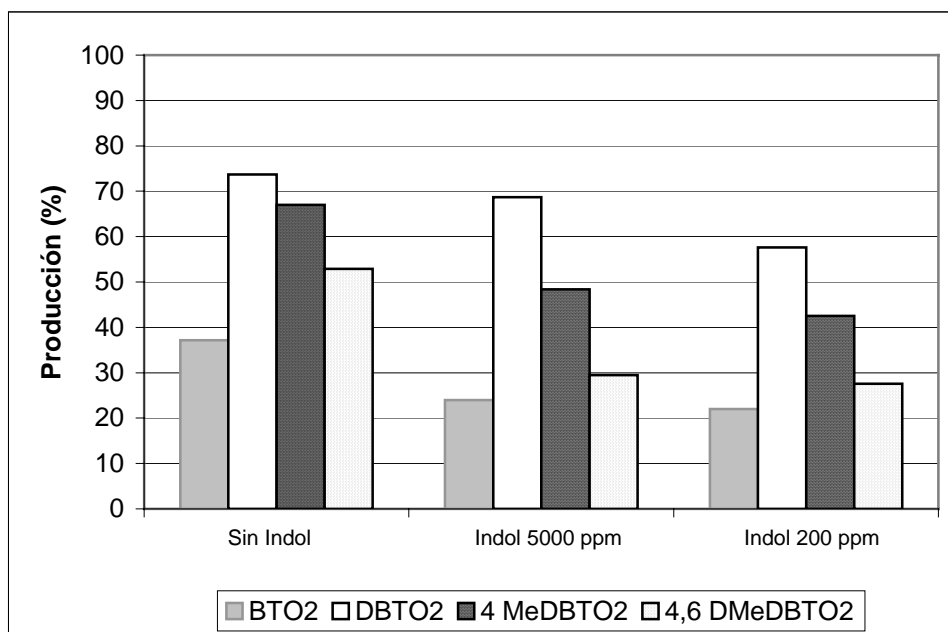


Figura 3.17. Producción de Sulfonas, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador, acetonitrilo como disolvente y H_2O_2 como agente oxidante a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

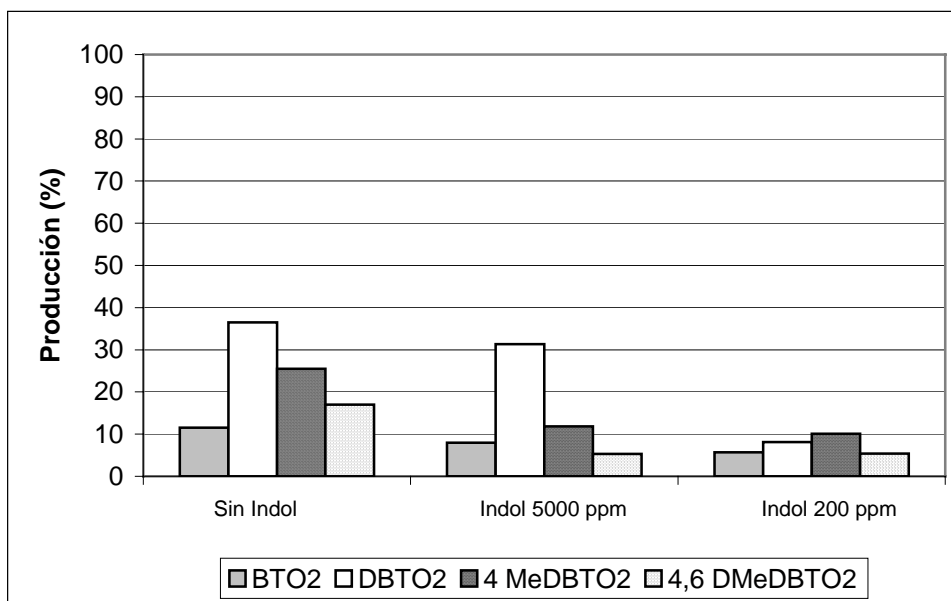


Figura 3.18. Producción de Sulfonas, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador, butirrolactona como disolvente y H_2O_2 como agente oxidante a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Claramente se nota la disminución en producción en presencia del indol, con 200 ppm del nitrogenado hay mayor decremento que en la que se tienen 5000 ppm (Figuras 3.14 y 3.15). Con esto podemos comprobar el efecto de los compuestos nitrogenados sobre la reacción estudiada, concluyendo que si son un veneno para ella y por lo tanto se logra menor conversión a las sulfonas correspondientes.

Este comportamiento se da para los dos disolventes utilizados: acetonitrilo y butirolactona. Al analizar las pruebas que contienen indol con 5000 ppm y de 200 ppm, se observa que el de menor concentración del compuesto nitrogenado disminuye en mayor medida la producción de la sulfonas, lo cual nos hace pensar aún más en cual es el verdadero efecto del Indol.

Durante todas las pruebas realizadas en presencia de indol, los cromatogramas mostraron picos que pueden ser atribuidos como compuestos oxidados del indol. El indol tenía un tiempo de retención de 11 minutos y los picos que salieron fueron uno a los 5.3 min aproximadamente y después otro a los 13.65 min. Este segundo pico sale después ya que es una molécula más grande que el indol lo que puede ser un compuesto oxidado de mayor peso molecular.

También se hicieron comparaciones entre cuatro diferentes catalizadores, utilizando como disolvente el acetonitrilo. Los catalizadores fueron todos de V/Al, V/Ti, V/Ce y el mixto de V15/Al-Ti y los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.12 a 3.14.

Tabla 3.12. Producción de sulfonas, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3TiO_2$, en presencia de H_2O_2 y acetonitrilo a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Sulfonas	Sin Indol				Con Indol 200 ppm			
	V/Al	V/Ti	V/Ce	V15/Al-Ti	V/Al	V/Ti	V/Ce	V15/Al-Ti
BTO ₂	37.2	29.4	19.2	15.4	22.0	25.7	7.7	20.9
DBTO ₂	73.7	61.1	39.5	28.4	57.6	61.2	35.5	43.8
4 MeDBTO ₂	67.0	53.3	24.8	25.4	42.5	50.1	20.9	37.0
4,6 DMeDBTO ₂	52.9	40.3	16.0	18.5	27.6	35.7	12.7	26.4

En la tabla 3.12 se observa que el catalizador que da la mayor producción de sulfonas para todos los casos es el de V/Al, esto se observa en aquellas reacciones donde no hay presencia de ningún compuesto nitrogenado, pero teniendo en cuenta que el diesel comercial tiene este tipo de compuestos queda por analizar si la mejor opción de catalizador es ésta, porque al observar la corrida en la cual se tienen 200 ppm del compuesto nitrogenado (Indol), la producción de sulfonas cae hasta en un 20%.

A diferencia de este catalizador, el V/Ti muestra una producción menor en ausencia de indol aproximadamente 12% menos, pero en presencia de indol se ve que la producción de sulfonas no se nota afectada, es decir, no baja considerablemente en comparación a la que no tiene indol. La producción de sulfonas es mayor con V_2O_5/TiO_2 que con V_2O_5/Al_2O_3 en presencia de nitrogenados, por lo que representa una mejor opción para ser tomado como el mejor catalizador.

En el caso del catalizador de ceria, la producción es menor sin presencia de indol y con ella disminuye aún más por lo que no es una buena elección para el sistema de reacción. Con el catalizador mixto se observa un comportamiento inverso, ya que al adicionarse el indol la producción aumenta, a pesar de que es un incremento pequeño es difícil poder explicar el porque de estos resultados.

Tabla 3.13.Extracción de compuestos tiofénicos, utilizando V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y $V_2O_5/Al_2O_3TiO_2$ en presencia de H_2O_2 y acetonitrilo a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Compuestos tiofénicos	Sin Indol				Con Indol 200 ppm			
	Al_2O_3	TiO_2	CeO_2	$Al_2O_3.TiO_2$	Al_2O_3	TiO_2	CeO_2	$Al_2O_3.TiO_2$
BT	14.4	19.6	17.5	14.3	25.2	21.3	16.3	17.9
DBT	3.7	5.3	11.8	4.2	6.7	6.5	10.5	4.1
4 MeDBT	5.7	11.2	10.4	7.9	17.6	13.1	8.9	9.3
4,6 DMeDBT	13.1	19.8	9.5	16.1	26.4	21.4	8.8	17.1

Como se observa en la tabla 3.13, la mayor extracción de todos los compuestos tiofénicos se da cuando hay presencia del indole (200 ppm), pero es más grande en el

caso del catalizador de V_2O_5/Al_2O_3 , teniendo la siguiente tendencia: $V_2O_5/Al_2O_3 > V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/CeO_2 > V_2O_5/Al_2O_3TiO_2$. Cuando no hay presencia del compuesto nitrogenado la tendencia es diferente ya que no muestra un patrón exacto para el caso de los 4 diferentes compuestos tiofénicos.

En presencia del indol, para los casos en los que los soportes son titania y alúmina aumenta la extracción, justamente la reacción opuesta al caso de la producción y para la ceria se tiene una ligera disminución en la extracción que a lo mucho suma el 1%; por lo cual podría considerarse que no hay un efecto significativo del compuesto nitrogenado en el caso de la extracción en aquellos sistemas en los cuales se utiliza V_2O_5/CeO_2 como catalizador. Para este mismo catalizador la producción de sulfonas también se ve disminuida por ello podemos concluir que es el catalizador más inerte y que no ayuda a favorecer la reacción para lograr la mayor extracción y la mayor producción para así tener mayor remoción de compuestos tiofénicos del diesel.

Otra manera de comprobar que el acetonitrilo es el disolvente en el cual bajo las mismas condiciones que la butirolactona y el etanol hay mayor oxidación de las especies es observando las gráficas de descomposición del agente oxidante (H_2O_2), que claramente se observa que ésta se da muy rápido en el acetonitrilo, teniendo un comportamiento muy similar a la butirolactona, pero se observa diferencia en el caso del etanol. Estos efectos se observan en las figura 3.19.

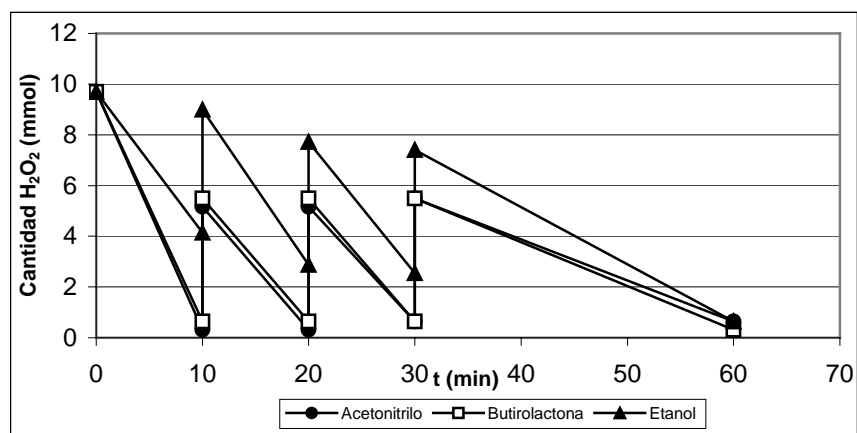


Figura 3.19. Cantidad de H_2O_2 usando los disolventes de extracción y V_2O_5/Al_2O_3 , durante la reacción ODS a $60^\circ C$, obtenido por yodometría. Adiciones sucesivas a 10, 20 y 30 min.

3.4.2 Evaluación del efecto de presencia de nitrogenados con catalizadores de V15/Al-Ti y V22.5/Al-Ti.

Con el catalizador de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ se hicieron pruebas con dos tipos de carga: monocapa (15% peso) y monocapa y media (22.5% peso). En la tabla siguiente se observa la producción de sulfonas dependiendo de la cantidad de fase activa presente en el catalizador.

Tabla 3.14. Producción de sulfonas en presencia de indol, utilizando $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ en presencia de H_2O_2 y acetonitrilo a $t=60$ min y $T=60^\circ C$.

Sulfonas	Sin Indol		Indol 200 ppm	
	V15/Al-Ti	V22.5/Al-Ti	V15/Al-Ti	V22.5/Al-Ti
$BT O_2$	15.4	11.5	20.9	24.7
$DBT O_2$	28.4	37.1	43.8	52.1
4 Me $DBT O_2$	25.4	28.0	37.0	44.6
4,6 DMe $DBT O_2$	18.5	10.7	26.4	20.5

Como se observa en la Tabla 3.14, la menor producción de los compuestos oxidados en presencia de indol es con el catalizador en el cual se tiene el menor porcentaje en peso de la fase activa: V15/Al-Ti y para el caso de la monocapa y media los valores son mayores a diferencia del 4,6 DMe $DBT O_2$ que disminuye en 6%.

Al observar la tabla anterior podemos notar que el efecto de la presencia de nitrogenados con el catalizador mixto es inverso al que obtuvimos con los demás catalizadores y es contrario a lo esperado. La producción de sulfonas aumenta para 15 y 22.5% peso con indol y ese incremento es de alrededor de 3 a 10%.

3.5 Efecto del tiempo de reposo previo al análisis.

Otro de los análisis realizados fue la comparación entre mediciones en el cromatógrafo de las mismas muestras pero con diferencia de días en reposo para comprobar si es que aumentaba la producción de los compuestos oxidados con respecto al tiempo. Los resultados se presentan a continuación en figura 3.20 y se tomó como ejemplo utilizando como disolvente etanol, como agente oxidante: H_2O_2 y como catalizador V_2O_5/TiO_2 . El tiempo de diferencia fue de 1 semana. Tomando como t_1 el análisis inmediato y t_2 el que se efectuó 1 semana después.

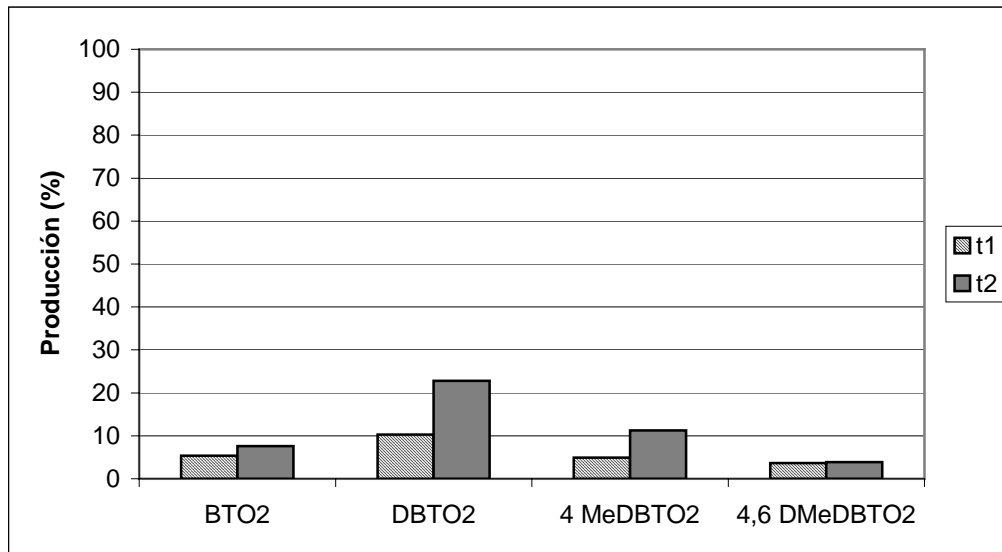


Figura 3.20. Producción a sulfonas, utilizando V_2O_5/TiO_2 en presencia de H_2O_2 y etanol a $t=60$ min y $T=60^\circ C$ a diferentes tiempos de reposo.

Como podemos notar en la figura 3.20 se observa un aumento en la producción de sulfonas, lo que nos hace pensar que las especies presentes en las muestras analizadas siguen reaccionando por el contacto entre ellas y las condiciones de temperatura involucradas. A mayor tiempo de reacción, mayor será la producción de los compuestos oxidados.

CAPÍTULO IV.
ANÁLISIS DE
RESULTADOS

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 Efecto del soporte

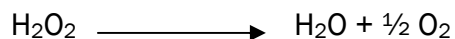
El desarrollo de este proyecto involucra una gran cantidad de aspectos para su análisis general, comenzando con la selección de los soportes en los cuales se depositó la fase activa, pentóxido de vanadio (V_2O_5). Los soportes analizados fueron: titania y alúmina, observando los resultados obtenidos es notable recalcar que habíamos supuesto que los soportes no contribuirían por sí solos a la reacción hubo contribución por parte de ellos, aunque mínima. La titania es más inerte que la alúmina ya que se observa una producción menor de sulfonas; y en ambos casos es una producción con valores de alrededor del 10%.

Los resultados muestran una actividad de oxidación muy baja para todos los soportes y cuando se incorpora la fase activa sobre el soporte bien dispersa, la actividad aumenta a valores considerablemente importantes, de 80% hasta casi 100%. La dispersión de la fase activa sobre el soporte se observa en las micrografías y en DRX, en la cual hay picos que son casi imperceptibles lo que indica una buena dispersión ya que no se aprecia una aglomeración de las fases.

4.2 Efecto del agente oxidante

Con relación a la elección del oxidante, los resultados obtenidos mostraron que con TBHP, la producción es mayor. La selección del oxidante se basa en los resultados de la tabla 3.5, donde se muestra que para la mayoría de las sulfonas, el TBHP es mejor para los soportes ya que proporciona mayor producción de éstas. Esta producción es menor en el caso en el cual se incorpora la fase activa al soporte formando el catalizador, por lo que el oxidante elegido para las demás pruebas fue el peróxido de hidrógeno, debido a que los catalizadores de vanadio soportados presentan mayor producción con éste.

Bajo las condiciones de reacciones mencionadas anteriormente, la reacción de oxidación de compuestos aromáticos de azufre con peróxido de hidrógeno dando sus sulfonas como productos mayoritarios. La selectividad basada en el consumo de peróxido de hidrógeno es diferente para cada catalizador dependiendo de sus propiedades estructurales y texturales. Una descomposición directa del agente oxidante es también observada:



Esto fue confirmado, llevando a cabo la reacción sobre los soportes con ausencia de fase activa o sustrato como se mencionó en el apartado 4.1.

Los resultados de oxidación obtenidos, la conversión de los compuestos tiofénicos en sulfonas, la selectividad del H_2O_2 , depende fuertemente del tipo de catalizador, la naturaleza del sustrato y del disolvente. La descomposición del H_2O_2 en diferentes disolventes muestra comportamientos y selectividades desiguales,

4.3 Caracterización de catalizadores

El efecto de los catalizadores en la reacción de oxidación se debe a las propiedades tanto estructurales como texturales de éstos. La ausencia o poca actividad catalítica puede ser explicada por los poros que constituyen el catalizador, es decir, si las moléculas de los compuestos tiofénicos no penetran o es muy difícil depositarse o entrar en la superficie del catalizador. Estas limitaciones de difusión tienen una influencia importante sobre la actividad.

Tomando en cuenta el área específica de cada catalizador como se observa en la tabla 3.1, la tendencia decrece de la siguiente manera: $\text{V/Al} > \text{V/Ti} > \text{V/Ce} > \text{V/Al-Ti}$, esta tendencia es igual a la que obtuvimos por producción de sulfonas. El diámetro de poro decrece: $\text{V/Ti} > \text{V/Al} > \text{V/Al-Ti} > \text{V/Ce}$, la actividad de cada uno de ellos depende del disolvente empleado.

Se ha demostrado que si los materiales catalíticos tienen un tamaño de poro grande son activos para la oxidación selectiva de compuestos tiofénicos a sus correspondientes sulfonas, si los poros son medianos la actividad decrecerá y así sucesivamente conforme se reduce el tamaño de poro. Como observamos anteriormente que los catalizadores con diámetro de poro mayor son los más activos.

Para el caso del catalizador mixto de alúmina-titania con diferente carga de fase activa se tiene que en la tabla 3.2 se observa la presencia de vanadio como un factor importante sobre el área específica del soporte, pues al aumentar la concentración de vanadio disminuye el área específica. Así pues, se confirma que a mayor área específica mayor será la actividad durante la reacción. La producción de compuestos oxidados para estos catalizadores siguió la tendencia: 7.5% peso > 15% peso > 22.5% peso.

Con las técnicas de DRX y SEM, se observa la presencia de los elementos esperados y en las concentraciones en peso esperadas, siendo claro esto en los difractogramas en los cuales se observan los picos característicos de cada especie y dependiendo de la cantidad de éstos, su proporción en cada catalizador. Como se mencionó anteriormente en el capítulo sobre preparación de catalizadores, en todos se depositó la cantidad de fase activa necesaria para llenar la monocapa de cada superficie de los soportes empleados. En las micrografías SEM-EDX se observa la clara dispersión del sustrato en el soporte, para así conocer si se logró una impregnación total y con ello estar seguros de haber logrado un catalizador soportado.

4.4 Efecto del catalizador.

Al incorporar la fase activa a los cuatro soportes empleados (fase activa: pentóxido de vanadio), se observa el aumento considerable en la producción de los compuestos oxidados o sulfonas. Observamos que la tendencia es: V/Al > V/Ti > V/Ce > V/Al-Ti. Por lo que la Al₂O₃ es el soporte que como vimos en su análisis como catalizador es el que proporciona mayor producción, ayuda a la fase activa a que se produzcan más

compuestos oxidados; y esto puede ser explicado por las propiedades texturales y estructurales de cada catalizador.

Para los mismos catalizadores, se observa que el comportamiento en el proceso de extracción es de la siguiente manera: BTO_2 , 4-MeDBTO_2 y $4,6\text{-DMeDBTO}_2$ es: $V/\text{Ti} > V/\text{Ce} > V/\text{Al}$ y para el DBTO_2 es $V/\text{Ce} > V/\text{Ti} > V/\text{Al}$. En el catalizador mixto se observa que la extracción con él está en valores intermedios entre el soportado en alúmina y en el soportado en titania, estos resultados pueden explicarse debido a que la extracción disminuye respecto a la de el soportado en alúmina debido a la presencia aunque poca pero existente de titania que por sus propiedades cambia la superficie del catalizador y por ello presenta diferente comportamiento al de los catalizadores simples pero en valores dentro del rango de ambos.

Para el caso de la extracción la tendencia se invierte y puede explicarse que por ejemplo para el caso de la CeO_2 hay mayor extracción de los compuestos a la fase hexadecano (diesel) lo que genera que haya menor cantidad disponible de estos para oxidarlos y con ello formar las sulfonas correspondientes.

La remoción total de los compuestos tiofénicos del diesel muestra la siguiente tendencia: V/Al , $V/\text{Ti} \approx V/\text{Al-Ti} > V/\text{Ce}$. La remoción con el catalizador soportado en alúmina muestra las mayores conversiones a sulfonas y simple extracción física. Presentan valores cercanos o ligeramente superiores al 90%, lo que representa una muy buena eliminación de compuestos azufrados. El catalizador soportado en ceria es el que menor remoción presenta, ya que para el caso del $4,6\text{-DMeDBT}$ solo se remueve el 57.6%, teniendo como su mejor compuesto removido el BT con un 77.3%.

Los catalizadores, como se mencionó anteriormente, soportados en TiO_2 , CeO_2 y en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; muestran menor oxidación que el soportado en Al_2O_3 . Esto puede ser explicado por la diferencia en polaridades en los enlaces de V-O sobre los diferentes soportes. Al haber menos sitios insaturados en los catalizadores de V_2O_5 en TiO_2 , CeO_2 y en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ que en el de alúmina; podemos inferir que se obtuvo baja polaridad del enlace V-O en los 3 catalizadores generando menor actividad de oxidación.

El catalizador mixto soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, con % en peso de 7.5, 15 y 22.5 correspondientes a la media, monocapa y monocapa y media respectivamente mostraron que a mayor cantidad de fase activa en el soporte menor es la actividad durante la reacción de oxidación. Este comportamiento puede deberse a que si se tiene mayor contenido de V_2O_5 sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la dispersión será diferente, es decir, inhibiendo la coordinación del enlace V-O con el soporte ocasionando una menor polaridad del enlace V-O.

4.5 Efecto del disolvente.

En la tabla 3.10 se observa que la mayor remoción se da en los disolventes de la siguiente manera: acetonitrilo > butirrolactona > etanol. Analizando el papel de los catalizadores en presencia de etanol y acetonitrilo se ve que en el caso del etanol la mayor remoción se da para el caso del BT y el DBT con el catalizador soportado en titania pero para el 4- MeDBT y el 4,6-DMeDBT es el soportado en alúmina y cuando se utiliza acetonitrilo los valores de remoción son muy similares, lo que puede llevarnos a que ambos catalizadores nos dan una muy buena remoción; pero como observamos en la Tabla 3.9, la mayor producción de sulfonas nos la da el $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ lo que lo hace una mejor opción ya que al final del proceso nos dará un producto con valor agregado como lo son los compuestos oxidados o sulfonas resultantes de la reacción.

La remoción total de azufre corresponde a la fracción de compuestos tiofénicos eliminados de la fase diesel respecto a la concentración inicial de la alimentación. Estos resultados muestran que es posible obtener una gran remoción de compuestos azufrados en pocos minutos a condiciones no severas de presión y temperatura. Los compuestos de DBT, los cuales contribuyen la mayor parte de los compuestos de azufre presentes en el diesel ; son removidos alrededor del 90 al 100% para los casos donde se empleó el acetonitrilo y la butirrolactona como disolvente durante la reacción.

El análisis del efecto del disolvente para poder comparar: butirolactona, acetonitrilo y etanol; sólo se hará tomando en cuenta las muestras en las que fue utilizado como catalizador el soportado en alúmina. Como se observa en la figura 4.1, grandes cantidades de azufre pueden ser removidas si se utilizan acetonitrilo o butirolactona como disolventes, teniendo los dos la misma tendencia de remoción a excepción del DBT que en el caso de la butirolactona aumenta 8% (valor pequeño); entonces la tendencia queda: DBT > 4-MeDBT > 4,6-DMeDBT > BT. Pero el etanol muestra diferente tendencia, los resultados obtenidos con él fueron menores, la remoción total con este disolvente osciló entre los valores de 65 al 86%, esta diferencia puede atribuirse a diferencias en el proceso de remoción.

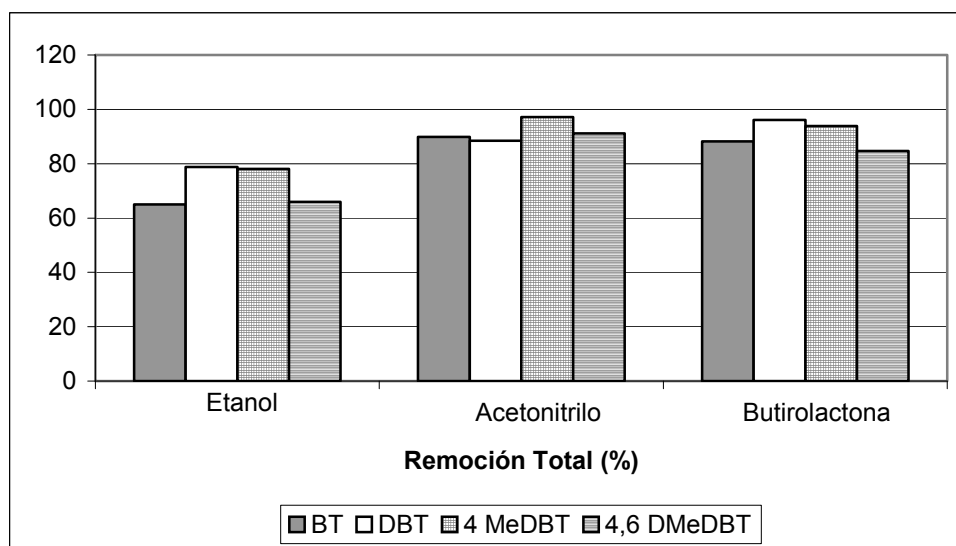


Figura 4.1 Remoción total de azufre obtenido con diferentes solventes a $t=60$ min y $T=60^{\circ}\text{C}$, utilizando $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

Para conocer si los compuestos fueron totalmente oxidados, la fase del disolvente también fue analizada, los resultados obtenidos muestran que los compuestos tiofénicos se encuentran en esa fase durante la reacción. Por lo tanto, la remoción de azufre se atribuye tanto a extracción física como a oxidación catalítica. Las diferencias de reactividad con el etanol pueden ser explicadas por una mucho mayor contribución por extracción física durante el proceso de desulfuración oxidación-extracción.

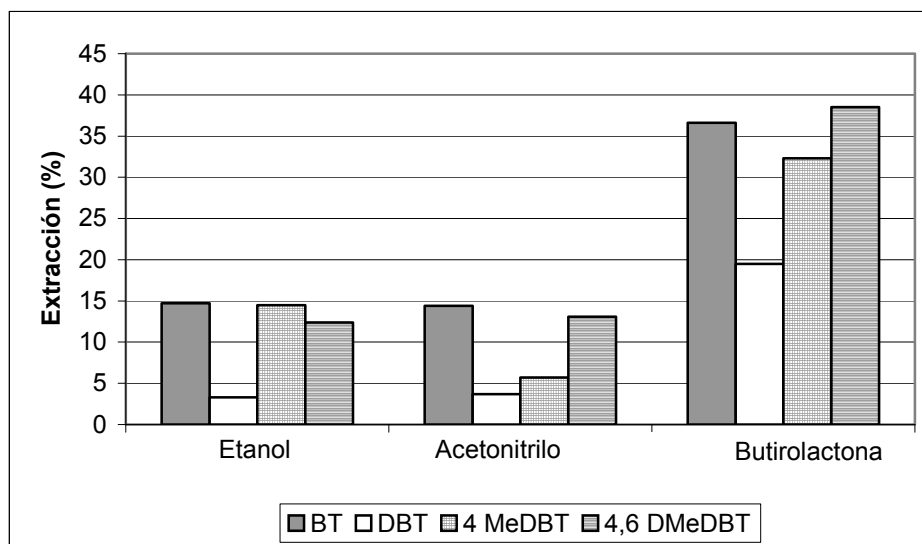


Figura 4.2 Extracción obtenida con diferentes solventes a $t=60$ min y $T=60^{\circ}\text{C}$, utilizando $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

La extracción es definida como la fracción de compuestos tiofénicos presentes en la fase disolvente respecto a la concentración inicial de la alimentación. Con todos los disolventes la cantidad máxima de extracción fue alcanzada desde los primeros minutos, y fue disminuyendo conforme el tiempo pasaba.

Este proceso tiene un papel muy importante en la desulfuración, contribuyendo con diferentes porcentajes dependiendo del disolvente. En la figura 4.2 se observa que el etanol y acetonitrilo presentan valores bajos de extracción a comparación de la butirolactona. De acuerdo a la extracción de estos compuestos se tiene la siguiente tendencia: Butirolactona > Etanol > Acetonitrilo. La butirolactona presenta la mayor extracción con valores de casi 40% de compuestos de azufre extraídos, pero como observamos previamente en la figura 4.1 la remoción es muy similar a la obtenida con acetonitrilo.

Las diferencias en remoción total y extracción para cada disolvente pueden atribuirse a la presencia de agua originada por la descomposición del H_2O_2 , Cedeño y col. [2005], la cual inhibe la extracción debido a que los compuestos azufrados son insolubles en agua y muy solubles en butirolactona.

Como se observa en la tabla 3.9, el disolvente aprótico polar como el acetonitrilo muestra el mejor comportamiento. La butirolactona es también un disolvente polar aprótico y da menor producción de sulfonas que el acetonitrilo pero mayor que el etanol. La mayor reactividad obtenida con el acetonitrilo a diferencia del etanol que es un disolvente polar prótico, puede ser atribuida al carácter hidrofílico-hidrofóbico o a las propiedades de acidez del catalizador, Corma y col. [1996].

El disolvente prótico (EtOH), H_2O_2 y agua (como producto de reacción) son fuertemente adsorbidos por el catalizador y la concentración interna del sustrato, por lo tanto será muy baja dificultando el comportamiento catalítico. El efecto favorable del acetonitrilo en las reacciones de oxidación sobre el catalizador soportado en alúmina puede ser asociado al envenenamiento de los sitios ácidos por las moléculas básicas del disolvente o por la posible reacción de adición del H_2O_2 con las moléculas del disolvente.

Respecto a las pruebas efectuadas de UV, no se puede concluir a partir de éstas ya que se obtuvieron valores muy similares para todos los casos y para las dos bandas identificadas de 580 (V^{3+}) y 780 nm (V^{4+}). Al realizar la reducción del metavanadato con ácido oxálico se identificaron plenamente los tres estados de oxidación del vanadio con sus colores característicos. Para el V^{3+} se obtuvo el naranja-café, para el V^{4+} el verde y para el V^{5+} el azul, con lo que es claro que se obtiene la reducción de la especie durante la reacción, pero no es claro al graficar la absorbencia de cada disolvente.

4.6 Efecto de compuestos nitrogenados.

Respecto al efecto de los compuestos nitrogenados, se puede concluir que sí son causa de envenenamiento y se observa claramente en la disminución de los productos oxidados en la fase del disolvente utilizado. En los tres disolventes empleados; acetonitrilo, etanol y butirolactona decrece la producción de sulfonas en presencia del indol y de igual manera para los 3 catalizadores analizados que son: V_2O_5/Al_2O_3 ,

V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/CeO_2 y para el caso del catalizador mixto de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ se observa el comportamiento inverso.

El comportamiento inverso del catalizador mixto de alúmina-titania puede deberse que como se observó en las pruebas en las cuales se tenían los catalizadores de alúmina y titania separadamente, el de alúmina proporciona mayor producción de compuestos oxidados y el catalizador de titania es más resistente al envenenamiento por efecto de compuestos con nitrógeno en su composición. Por lo tanto, al tener un catalizador en el cual se mezclan ambos; combinamos estas dos propiedades y obtenemos producción de sulfonas aunque menores que las obtenidas con los catalizadores simples pero al adicionar el indol mayor producción por efecto de resistencia del catalizador a él.

El envenenamiento de los catalizadores puede deberse a que los compuestos de nitrógeno se depositen en la superficie o como se observó en el cromatógrafo, en las corridas en las cuales había presencia de indol se registraban dos especies nuevas en el reporte por lo que en base a espectrometría de masas podemos atribuir a formación de especies oxidadas de indol. Para la formación de estas especies se da una competencia por el oxígeno reactivo por parte del nitrogenado y de la reacción principal, por ello al consumir el indol parte del oxígeno disponible hace que haya menos cantidad de éste para la producción (oxidación) de las sulfonas logrando menor cantidad. También puede atribuirse esta disminución en producción como se suponía al inicio, porque los compuestos nitrogenados se depositaron en la superficie del catalizador, bloqueando algunos de los sitios activos.

Al analizar el disolvente etanol, se pudo observar que éste tiene un comportamiento muy parecido al de la butirolactona; es decir, ambos son muy buenos en el proceso de extracción sin oxidar ya que se observa una extracción mayor para estos casos que para el del acetonitrilo. Pero inversamente se observa que el acetonitrilo es el que proporciona la mayor producción de sulfonas a pesar de que no es un muy buen disolvente de extracción, pero como ya se había mencionado anteriormente en los resultados es muy importante tomar en cuenta que al obtener nuestros productos

oxidados (sulfonas) estamos adquiriendo productos con un mayor valor lo que puede ser un beneficio extra al proceso de ODS en el caso del diesel.

Hay que tener en cuenta que si sólo se quiere tener en nuestro proceso una torre de extracción y por ello sería más conveniente la elección de un disolvente como la butirolactona o como el etanol ya que ambos proporcionan una extracción buena, y si a esta torre le adicionamos una segunda; lograremos así mayor extracción pero el inconveniente de este proceso es que no obtendríamos compuestos oxidados a los que posteriormente podríamos comercializar obteniendo un beneficio mayor aunque en sí el proceso fuese más barato. Por lo tanto, no es una decisión fácil la de elegir el proceso adecuado porque esto envuelve diferentes aspectos como el propio proceso químico, las afinidades y el aspecto económico.

Analizando los tres aspectos importantes de esta investigación que son: efecto del disolvente, análisis del mejor soporte y presencia de compuestos nitrogenados; se considera el mejor sistema de reacción tomando en cuenta estos tres aspectos es teniendo como disolvente el acetonitrilo, ya que es el que presenta mayor producción de los compuestos deseados (oxidados) para la mayoría de los catalizadores.

El catalizador que considero el mejor es el de V_2O_5/TiO_2 ya que el diesel comercial siempre tiene compuestos nitrogenados en su composición y como se observó en los resultados previos, la mayor producción se obtiene con el de V_2O_5/Al_2O_3 , pero sin presencia de nitrogenados; el cual es un caso no real y con el catalizador soportado en titania no se ve un efecto de envenenamiento claro en presencia de indol y sin él. Por lo tanto, el V_2O_5/TiO_2 es más resistente que el de alúmina en presencia de los compuestos nitrogenados y por lo tanto mejor para la ODS.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

1. Los catalizadores con mayor área específica presentan mayor producción en las pruebas de oxidación-extracción, ya que tiene mayor área de contacto en la cual las fases involucradas puedan reaccionar.
2. Los catalizadores mixtos con diferente proporción de V_2O_5 (fase activa) presentan una disminución de su área específica con el aumento de la concentración de vanadio debido a la formación de cristales altamente estables, lo que provoca la obstrucción de poros del soporte.
3. En el estudio de difracción de rayos X, se observan los picos características de la fase activa (V_2O_5) y la presencia de las fases de los soportes. En el caso del catalizador de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ en el cual se adicionó, media monocapa, monocapa y monocapa y media de V_2O_5 , se observa el incremento de los picos de esta especie al aumentar su concentración en el catalizador.
4. En las pruebas de Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) aplicadas a todos los catalizadores, se observó una buena dispersión para todos los catalizadores exceptuando los que en su constitución presentaban silicio (SiO_2); por ello no fueron utilizados para las pruebas de actividad posteriores.
5. En reducción a temperatura programada se observó que el porcentaje de reducibilidad para todos los catalizadores mostró la misma tendencia que en la producción de sulfonas. A mayor valor de reducibilidad, el catalizador tiene mayor cantidad de especie disponible para reducirse, lo que puede explicar el porque es más activo y nos da mayor producción de sulfonas en la reacción ODS.

6. El soporte presenta contribución por sí solo a la producción de los compuestos oxidados, no siendo inerte durante la reacción. Pero es necesario incorporar fase activa para formar un catalizador y así obtener mayor producción de sulfonas.
7. El catalizador seleccionado como la mejor opción en el sistema de oxidación-reducción para la remoción de compuestos tiofénicos es: V_2O_5/TiO_2 porque proporciona mayor remoción total y sufre menor envenenamiento en comparación al catalizador V_2O_5/Al_2O_3 , a pesar de que éste produzca mayor cantidad de compuestos oxidados (sulfonas). La tendencia de producción en acetonitrilo es: $V_2O_5/Al_2O_3 > V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2 > V_2O_5/CeO_2$.
8. El catalizador V_2O_5/TiO_2 proporciona la mayor extracción con los disolventes empleados: acetonitrilo y etanol. Además en producción de sulfonas presenta valores muy cercanos a los obtenidos con el catalizador soportado en alúmina. La tendencia de extracción en acetonitrilo es: $V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/CeO_2 > V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2 > V_2O_5/Al_2O_3$, y en etanol: $V_2O_5/TiO_2 > V_2O_5/Al_2O_3$.
9. En el disolvente práctico etanol, el catalizador soportado en titania proporciona la mayor remoción total, extracción y producción. En este disolvente, el V_2O_5/TiO_2 logra oxidar los cuatro compuestos tiofénicos a diferencia del catalizador V_2O_5/Al_2O_3 que no produce la sulfona correspondiente al 4,6-DMeDBT, o lo hace en una cantidad muy pequeña que el cromatógrafo no lo registra.
10. El efecto del disolvente al ser analizado con V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador para los tres casos muestra que el acetonitrilo presenta mayor remoción total y producción a sulfonas. Siendo la butirolactona el mejor disolvente de extracción pero con menor producción de sulfonas. Por lo tanto, el disolvente seleccionado es el acetonitrilo por su alta remoción y gran producción de sulfonas, las cuales tienen un valor agregado como surfactantes.

11. En el catalizador mixto de $V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$ con diferente proporción de fase activa se concluyó que el catalizador más efectivo es el de 15% peso, ya que a pesar de tener menor producción que el de 7.5 % peso, son valores menores por muy poco (la mayor diferencia se observa para DBT en un 20%), y además presenta la mayor remoción total para todos los compuestos tiofénicos.

12. En presencia de indol el catalizador más resistente al envenenamiento por nitrógeno fue el de V_2O_5/TiO_2 , ya que su producción respecto a la mostrada sin presencia de indol es casi igual, es decir, el porcentaje se reduce muy poco.

13. El catalizador mixto no representa una buena opción para nuestro sistema de reacción ya que con o sin presencia de indol los valores de remoción y producción son bajos a comparación de los demás catalizadores.

14. El mejor sistema de reacción queda constituido de la siguiente forma:

- Agente oxidante: H_2O_2
- Catalizador: V_2O_5/TiO_2
- Disolvente: Acetonitrilo,

ya que esta combinación presenta remociones del 90 al 100% para todos los compuestos tiofénicos y en presencia de nitrogenados (común en diesel comercial) la producción cae en un porcentaje casi imperceptible o se mantiene.

Referencias Bibliográficas.

Aida T., D. Yamamoto, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 39, 623 (1994).

Cedeño L., E. Hernández, F. Pedraza, F. Murrieta, Catalysis Today, Vol. 107-108, 564-569 (2005).

Cedeño L., E. Hernández, F. Pedraza, Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 4, 231-242 (2005).

Chotani G., T. Dodge, A. Hsu, M. Kumar, R. LaDuca, D. Trimbur, W. Weyler, K. Sanford, Biochem. et Biophys. Acta 1543, 434 (2000).

Corma A., P. Esteve, A. Martínez, Journal of Catalysis 161, 11-19 (1996).

Costas M., I. Romero, M.A. Martínez, A. Llobet, D.T. Sawyer, J. Caixach, J. Mol. Catal. A: Chem, 148, 49 (1999).

EPA-Diesel RIA, Regulatory Impact Analysis: Heavy Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA420-R-00-026, Diciembre (2000).

Gallagher J.R., E.S. Olson, D.C. Stanley, FEMS Microbiol. Lett, 107(1) 31-36 (1993).

Gómez H., L. Cedeño, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 3, A28 (2005).

Hulea V., P. Moreau, J. Molec. Catal. A: Chem. 113, 499-505 (1996).

Hulea V., E. Dumitriu, E. Patcas, R. Ropot, P. Graffin, P. Moreau, Applied Catalysis A: General 170, 169-175 (1998).

Hulea V., F. Fajula, J. Bousquet, *Journal of Catalysis* 198, 179-186 (2001).

Ishihara A., D.Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E. Qian, T. Kabe, "Applied Catalysis A: General 170, 169-175 (1998).

Isumi Y., T. Oshihiro, H. Ongino, Y. Hine, M. Shimao, *Appl. Environ. Microbiol*, 60(1) 223-226 (1994).

Koslov Y. N., G. Nizova, G.B. Shul'pin, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 227, 247-253 (2005).

Lee M.K., J.D. Senius, M.J. Grossman, *Appl. Environ. Microbiol*, 61(12) 4362-4366 (1995).

Levy R., A. Rappas, S. Decanio, V. Nero, "Unipure's ASR-2 Desulfurization Process Provides cost-effective Solution for Ultra-Low Sulfur Refined Products", *Process Technology Update* (2001).

Liotta F., Y. Han, "Production of ultra.low sulfur fuels by Selective Hydroperoxide Oxidation", *NPRA Annual Meeting* (2003).

MacFarland B. L., D.J. Boron, W. Deeever, J.A. Meyer, A.R. Jhonson, R.M. Atlas, *Crit. Rev. Microbiol*, 24(2) 99-147 (1998).

Monticello D.J., *Chemtech*, 28(7) 38-45 (1998).

Oshihiro, Y. Isumi, *Biosci, Biotechnol. Biochem*, 63(1) 1-9 (1999).

Otsuki S., T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* 1232-1239 (2000).

Palomeque J., J.M. Clacens, F. Figueras, *Journal of Catalysis*, 211, 103-108 (2002).

Sarasa J., S. Cortés, P. Ormad, R. Gracia, J.L. Ovelleiro, *Water Res.* 36, 3035 (2002).

Shiraishi Y., T. Hirai, I. Komosawa, J. Chem. Eng. Jpn. 35 (12) (2002).

Struckul G., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).

Wang D., E. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, "Applied Catalysis A: General 253, 91-99 (2003).

Wiktop B., J.B. Patrick, J. Am. Chem. Soc. 74, 3855 (1952).

APÉNDICES

APÉNDICE A.
ÁREA ESPECÍFICA.

La caracterización analítica de las superficies y las interfaces permite conocer información fundamental sobre procesos químicos de las especies analizadas como corrosión, adsorción, reactividad, oxidación, difusión o segregación y para proporcionar información sobre el desarrollo de los procesos y materiales. El análisis de éstas es muy importante en el desarrollo y producción de catalizadores, semiconductores, metales, cerámicas, vidrio, polímeros, etc.

Naturaleza química y estructural de superficies sólidas.

La descripción macroscópica de un sólido adsorbente incluye su área específica, su distribución y tamaño de poro. Además es importante conocer la estructura microscópica de la superficie, la composición y el estado químico de los átomos o moléculas de la superficie; especialmente en el campo de los catalizadores, en los cuales se presentan comúnmente composiciones mixtas en la superficie. Desde que los metales de transición han sido utilizados en catálisis, la determinación de sus propiedades químicas pueden ser obtenidos por medidas magnéticas, resonancia electrón-spin y absorción de rayos X, los cuales reflejan el entorno del metal [1].

Los sólidos pueden ser caracterizados por su área superficial, volumen, tamaño y distribución de poro. La IUPAC clasifica los poros dependiendo de su tipo como: poros cerrados y abiertos (continuos, discontinuos, de entrada estrecha, cilíndricos y de rendija) y de acuerdo a su tamaño de la siguiente manera [2]:

- Macroporos: mayores de 50 nm de diámetro.
- Mesoporos: de 2 a 50 nm.
- Microporos: de 0.3 a 2 nm.

Isotermas de adsorción e isoterma BET.

Brunauer propuso cinco formas principales de isotermas de adsorción (Ver figura A3). Estas isotermas se clasifican de la siguiente manera:

- Tipo I. Tipo Langmuir, caracterizado por aproximación al límite de adsorción; que presumiblemente corresponde a la monocapa [1]. Son características de adsorbentes microporosos, la isoterma es hiperbólica y alcanza un valor constante a una relación P/P_0 relativa de uno y la adsorción sólo se limita al espesor de una molécula [2].

Tipo II. Es muy común en el caso de adsorción física y corresponde a formación de multicapas. La figura 3 muestra la conclusión o el fin de la monocapa, y las áreas superficiales obtenidas por este método son consistentes con el uso de adsorbentes con isotermas del tipo I [1]. Se presentan en adsorbentes macroporosos, la isoterma tiene forma de S y aumenta hasta ∞ cuando P/P_0 se acerca a uno, el comportamiento se da por la formación de una capa multimolecular de espesor definido [2]. Aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) que tiene la forma:

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{x_{\max} C} + \frac{C - 1}{x_{\max} C} \times \frac{P}{P_0}$$

se puede obtener la capacidad de formación de una monocapa x_{\max} . P_0 es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe y C es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas. La formación de la monocapa se localiza en la isoterma tipo II.

- Tipo III. Es relativamente raro y parece estar caracterizado por un calor de adsorción igual o menor al calor de licuefacción del adsorbato [1].

- Tipos IV y V. Presentan un fenómeno llamado condensación capilar en el cual se alcanza un nivel menor al de saturación y puede presentar histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. [1].

La región plana de la isoterma tipo I nunca ha sido observada por encima de P_0 , y es típicamente observada en quimisorción a presiones lejanas de ésta. Los tipos II y III se aproximan a la línea de P_0 asintóticamente; experimentalmente, tal comportamiento es observado por adsorción en muestras y su aproximación a un espesor de capa infinito es debido a la condensación entre partículas, sin embargo tal comportamiento es esperado incluso por adsorción en una superficie plana si el adsorbato moja el adsorbente. Los tipos IV y V se refieren específicamente a sólidos porosos.

La IUPAC considera una subdivisión de estos tipos y está relacionada con los ciclos de histéresis de De Boer. Los subtipos se dan en las isotermas de adsorción de tipo I, II y IV [1].

Fenómeno catalítico heterogéneo.

El fenómeno catalítico heterogéneo requiere de la adsorción química en la superficie del catalizador de al menos uno de los reactivos. Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta superficie reviste gran importancia. El sistema catalítico heterogéneo está constituido por un fluido que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (catalizador). La concentración de reactivo adsorbido se relaciona por lo tanto con la concentración (presión) del reactivo en la fase gas (fluido). Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre la concentración de gas adsorbido y la presión del gas con la que está en equilibrio a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción [1].

Siempre que el sólido sea no poroso y la temperatura se encuentre por arriba del punto de ebullición del gas, la isoterma de adsorción tiene la forma que se muestra en la figura A1.

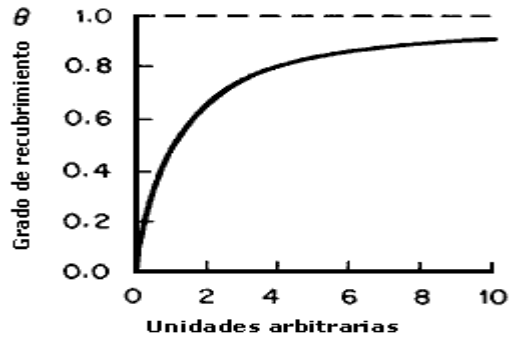


Figura A1. Isotherma de adsorción de Langmuir.

El conocimiento de la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas (monocapa) en un sólido no poroso puede ser fácilmente traducida en una medida del área superficial. La actividad (eficiencia) de un catalizador se expresa como la velocidad por unidad de área superficial (usualmente por m²) y de esta manera pueden compararse diferentes catalizadores. La isoterma de adsorción nos provee del número máximo de moléculas adsorbidas que pueden formar el recubrimiento correspondiente a una monocapa, luego entonces lo único que necesitamos es conocer el área que ocupa una molécula adsorbida para calcular el área total superficial: Área total_{sup} = (número de moléculas) X (área por molécula).

Sin embargo, cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar (Figura A2) y diferentes tipos de isotermas pueden observarse (Figura A3). La información que puede obtenerse a través de estas isotermas de adsorción física es: la superficie interna (poros), volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc.

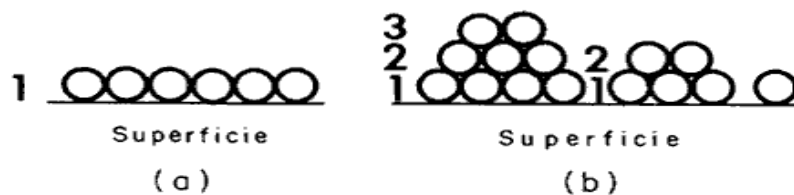


Figura 2. (a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas.

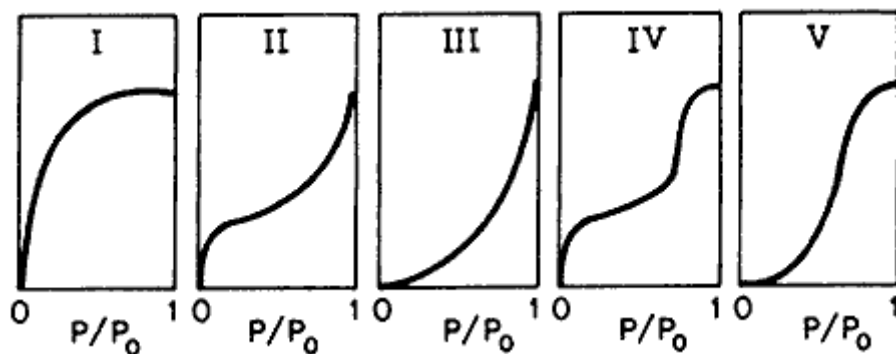


Figura A3. Tipos de isothermas de adsorción física.

Volumen de poro.

El volumen total depende de la cantidad de vapor adsorbido a P_0 (Presión Relativa) cercano a uno, tomando en cuenta que los poros están llenos de líquido. El volumen de nitrógeno adsorbido puede ser convertido al volumen en líquido contenido en los poros de la siguiente manera:

$$V_{\text{líqu}} = (P_a V_{\text{ads}} V_m) / RT$$

Donde P_a es la presión ambiental, T la temperatura ambiente y V_m el volumen molar del adsorbato líquido.

Tamaño de poro.

Al continuar con la adsorción de N_2 a bajas temperaturas hasta llegar a altas presiones, se da el fenómeno de adsorción en multicapas hasta llenar el poro del adsorbato. Como la presión de vapor disminuye al disminuir el tamaño capilar, se presentará una condensación capilar; la cual se dará primero en los poros pequeños y se terminará hasta que la superficie de espacios vacíos se llene de nitrógeno. Esto ocurrirá cuando la presión relativa tienda a uno. Si la presión se reduce muy poco, el nitrógeno de los poros más grandes se evaporará y los poros que queden vacíos serán aquellos en los que la presión de vapor de nitrógeno sea mayor a la presión elegida.

La relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco del líquido está dada por la ecuación de Kelvin. Como parte del nitrógeno es adsorbido en la superficie y no está en la condensación capilar, la ecuación se corrige respecto a las capas adsorbidas. Por lo tanto, el radio de poro está expresado en función de la relación de presión como se observa en la siguiente ecuación [3]:

$$a - \delta = (-2 \sigma V_1 \cos \theta) / (RT \ln (P/P_0))$$

donde, V_1 es el volumen molar del líquido condensado, σ es la tensión superficial y θ el ángulo de contacto.

Como el nitrógeno moja toda la superficie cubierta con la capa adsorbida $\cos \theta = 1$. El espesor (σ) depende de P/P_0 , la ecuación más utilizada es:

$$\delta (A) = 9.52 [\log ((P/P_0))]^{-1/n}$$

Para el nitrógeno en su punto normal de ebullición la ecuación se transforma en:

$$a - \delta = 9.52 [\log ((P/P_0))]^{-1}$$

Determinando el valor de δ en la segunda ecuación, para un valor determinado de P/P_0 , las 2 ecuaciones anteriores proporcionan el valor de radio de poro por encima del cual todos los poros están vacíos. Entonces, si se mide la cantidad desorbida para diferentes valores de P/P_0 ; se puede determinar el volumen de poro. La curva de la derivada del volumen de poro acumulativo respecto del radio representa la distribución de volumen de poro.

APÉNDICE B.
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X se considera una técnica de extraordinaria utilidad analítica, siendo la única que resuelve con toda evidencia el esclarecimiento de estructuras cristalinas o la diferenciación de formas alotrópicas o isomórficas.

El fundamento del método radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos o iones constituyentes y que las distancias interplanares entre los mismos es de igual orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica [4].

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. Ver figura B1.

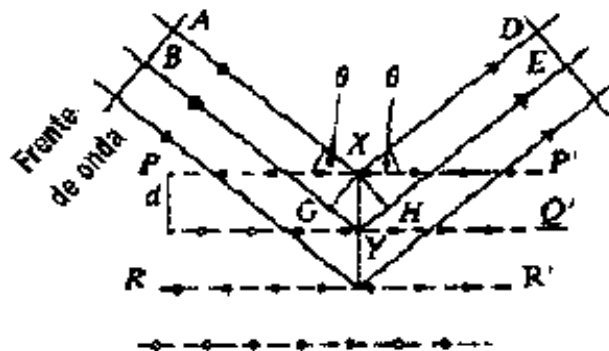


Figura B1. Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalinos. Diferencia de trayectorias = $GY + YH = 2 d \sin \theta$, el cual deber ser = $n \lambda$.

La radiación X incidente golpea el plano (hkl) a un ángulo θ . El espaciamiento entre estos planos es d . Consideraremos que los rayos X se reflejan exactamente en la misma forma que la luz será reflejada desde un espejo de tal forma que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo θ . El requisito para que haya interferencia constructiva es muy simple. De nuevo es que la diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen debe ser un número entero de longitudes de onda.

Es muy fácil demostrar que la diferencia de trayectorias es $2d \cdot \sin \theta$ y el resultado final es $n\lambda = 2d \sin \theta$. Esto se conoce como la ley de Bragg y es de considerable importancia en la cristalografía de rayos X.

El máximo valor que puede tener $\sin \theta$ es 1. Para $\sin \theta = 1$, $\theta = 90^\circ$ y los rayos X inciden en forma perpendicular la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la trayectoria incidente. En este caso, $2d = n\lambda$; el espaciamiento mínimo d que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a un medio de la longitud de onda de los rayos X incidentes.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia en que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. Registrada la radiación así obtenida sobre una placa o película fotográfica, se obtendrá el espectro o diagrama de difracción, caracterizado por un conjunto de arcos o círculos concéntricos oscuros, conocido como diagrama de Laue. La fotografía de Laue que se obtiene de un mono cristal es simplemente una proyección estereográfica de los planos de un cristal.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la molécula; es un fenómeno molecular. Como cada especie cristalina tiene constantes los espacios entre sus planos de reflexión el conocimiento de estas distancias, d , es suficiente para identificar de una manera inequívoca y definitiva un producto cristalizado.

La difracción es de gran utilidad en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo; por ejemplo, en la identificación de los distintos óxidos de titanio, de hierro; diferentes formas microcristalinas del cuarzo, aleaciones, identificación de carburos metálicos, estudio de fibras sintéticas, etc.

El fundamento de la aplicación cuantitativa de esta técnica reside en que la intensidad de las líneas es función de la cantidad de constituyente, siempre que se mantengan constantes las numerosas variables que influyen en el fenómeno.

La medida de la intensidad se verifica, bien por métodos visuales comparativos con diagramas patrón, o por medidas fotométricas o mediante contadores Geiger.

Una de las ventajas de esta técnica es que puede aplicarse a muestras muy pequeñas (basta que sean del orden de los 100ng y de 40 ó 50 μm de diámetro), que no es un análisis destructivo y que el resultado del análisis queda registrado en un diagrama permanente.

APÉNDICE C.
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es un tipo de microscopía de electrones capaz de producir imágenes con alta resolución de la superficie de una muestra, como se observa en la figura C1. Debido a la forma en que las imágenes son creadas, éstas tienen apariencia tridimensional y son muy utilizadas para conocer la superficie y la estructura de una muestra.

En una SEM, los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno o hexaborato de lantano (LaB_6) son acelerados hacia el ánodo, alternadamente los electrones pueden ser emitidos por emisión de campo (FE). El tungsteno es usado porque tiene el mayor punto de fusión y la menor presión de vapor de todos los metales, por ello es posible calentarlo por emisión de electrones. El rayo de electrones, el cual tiene una energía entre 1 y 50keV, es concentrado por uno o dos lentes dentro del rayo en un sitio específico de tamaño entre 1nm y 5nm. El rayo pasa a través de pares de rollos como objetivos en los lentes, los cuales desvían el rayo sobre un área rectangular de la superficie de la muestra.

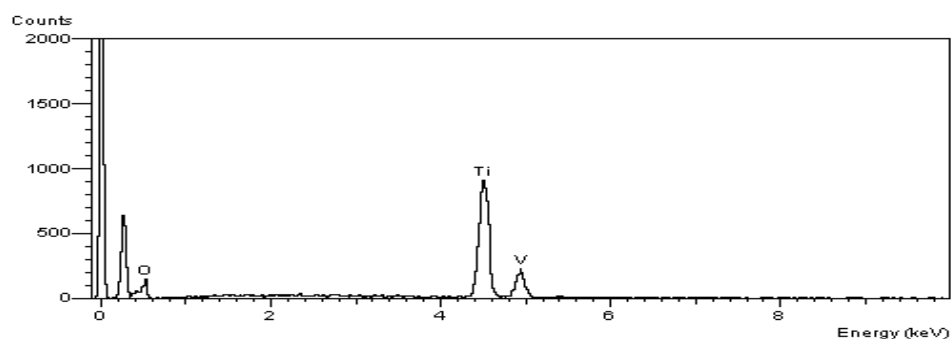


Figura 1. Energía de dispersión. Diagrama SEM-EDX del catalizador de TiO_2 .

Cuando los primeros electrones chocan con la superficie son inelásticamente dispersados por átomos en la muestra. Por estos efectos de dispersión, el rayo primario del electrón se dispersa y llena efectivamente los lugares disponibles, conocido como el volumen de interacción; extendiéndose alrededor de menos de 100nm a 5 μ m dentro del superficie. Las interacciones en esta región son llevadas a la siguiente emisión de electrones que son detectados para producir una imagen.

La emisión secundaria de electrones tiene una energía cinética baja, alrededor de 10eV y éstos son acelerados por un gran potencial de cientos de volts para la detección con un cristal centelleante. La dispersión de electrones con energías cercanas a la energía de electrón primaria son detectados sin la aceleración. Para la medición de la energía y la intensidad característica del espectro de rayos X, energía de dispersión y dispersión de longitud de onda [5].

Los últimos electrones pueden ser usados para detectar contrastes entre áreas con diferente composición química. Esto puede ser especialmente observado cuando el número atómico promedio de varias regiones no es el mismo. También pueden ser usados para formar una imagen de difracción de electrones de última dispersión (EBSD). Esta imagen puede ser utilizada para determinar la estructura cristalográfica de cada especie.

Hay pocos electrones de última dispersión emitidos en comparación con los secundarios emitidos de la muestra, El número de electrones que dejan la superficie de la muestra pueden ser significativamente mayores que los de las trayectorias siguientes. Adicionalmente, en contraste con el caso de los electrones secundarios, los de última dispersión no pueden ser significativamente mejorados por un detector.

APÉNDICE D.
CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG).

La separación de los distintos componentes gaseosos se produce por adsorción selectiva sobre un sólido (cromatografía gas-sólido C.G.S.) o por reparto entre un gas inerte y un líquido no volátil que constituye la fase estacionaria (cromatografía gas-líquido C.G.L.). Esta última técnica es la más empleada en la actualidad, aplicándose al análisis de gases o de líquidos que puedan volatilizarse a temperatura no superior a 400°C.

En la C.G.L. la fase estacionaria es un líquido no volátil absorbido en un soporte sólido que rellena la columna. Los componentes del gas o líquido problema son desplazados selectivamente, como en una cromatografía de reparto, por el gas portador que fluye de manera continua.

Como gases inertes portadores o fases móviles se utilizan hidrógeno, helio, nitrógeno y aire, fundamentalmente. Generalmente la regulación de la presión se hace a dos niveles: un primer manómetro se sitúa a la salida de la bala o generador del gas y el otro a la entrada del cromatógrafo, donde se regula el flujo. Las presiones de entrada varían entre 10 y 25 psi, lo que da lugar a caudales de 25 a 150 mL/min en columnas de relleno y de 1 a 25 mL/min en columnas capilares. En C.G.L. la fase estacionaria es un sólido soporte adsorbente y un líquido no volátil.

La inyección de muestra es un apartado crítico, ya que se debe inyectar una cantidad adecuada, y debe introducirse de tal forma (como un "tapón de vapor") que sea rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas de salida; este efecto se da con cantidades elevadas de analito. El método más utilizado emplea una microjeringa (de capacidades de varios microlitros) para introducir el analito en una cámara de vaporización instantánea. Esta cámara está a 50°C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil, y está sellada por una junta de goma de silicona o septum.

Los componentes de la muestra se separan de acuerdo con sus coeficientes de reparto entre las dos fases. De acuerdo con los diferentes coeficientes de distribución del gas portador y de la sustancia problema, se verificará una separación de los mismos, por lo que emergen de la columna a distintos tiempos, pasando por un detector que los identifica y cuantifica [4].

Instrumentación.

Aunque el fundamento de la cromatografía de gases es tan sencillo, necesita un montaje instrumental complejo debido fundamentalmente a operar con gases, lo que obliga a trabajar en sistema cerrado y a controlar caudales, presiones y temperaturas. La figura D1 muestra el esquema de un cromatógrafo.

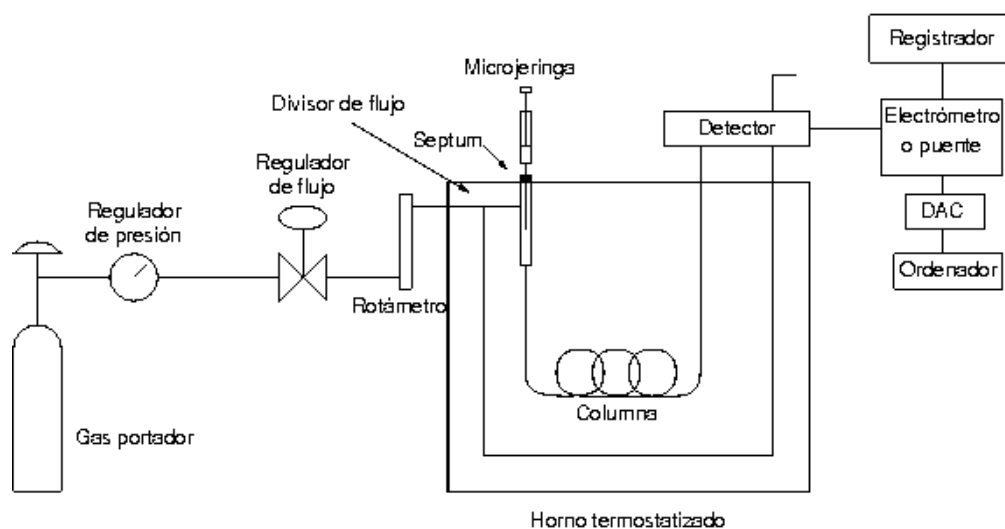


Figura D1. Esquema de un cromatógrafo de gases.

Evaluación de los cromatogramas.

Los distintos componentes de la muestra emergen de la columna a diferentes tiempos dependiendo de su retención en la misma, definiendo como volumen de retención el volumen de mezcla gaseosa que emerge de la columna entre la introducción de la muestra y la aparición de un componente. Puede calcularse a partir del tiempo transcurrido y del flujo gaseoso:

$$V_r = t_r F \quad (1)$$

siendo V_r volumen de retención, t_r el tiempo de retención y F el flujo gaseoso. Normalmente se utilizan los valores respecto al máximo del aire (V_r') o valores relativos frente a una especie patrón. Adicionando un patrón al problema, no deben aparecer nuevos picos en el cromatógrafo y deberá observarse sólo el aumento del área o de las áreas correspondientes a la especie o especies que constituyen la muestra patrón. La evaluación cuantitativa se basa en que, en determinadas condiciones, el área del pico (detector diferencial) y la altura del escalón (detector integral) son proporcionales a la concentración de la especie [4].

A pesar de sus limitaciones, la cromatografía de gases constituye el mejor método analítico para la separación de gases, o de líquidos o de sólidos que pueden pasar fácilmente al estado vapor, bien directamente, o transformándolos previamente en otros volátiles. La GC tiene dos importantes campos de aplicación, por una parte su capacidad para separar mezclas orgánicas complejas, organometálicos y sistemas bioquímicos. Su otra aplicación es como método para determinar cuantitativa y cualitativamente los componentes de la muestra. Para el análisis cualitativo se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto dadas unas determinadas condiciones (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), o el volumen de retención. En aplicaciones cuantitativas, integrando las áreas de cada compuesto o midiendo su altura, con los calibrados adecuados, se obtiene la concentración o cantidad presente de cada analito.

APÉNDICE E.
ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS).

La espectrometría de masas (MS) da nombre a un conjunto de técnicas utilizadas para la medida de la masa de los iones y su abundancia en la fase gaseosa. Las tres partes básicas de esta técnica son la fuente ionización, el analizador y el transductor/detector [6].

Con pocas excepciones, un espectrómetro completo se mantiene a una presión entre 10^{-3} y 10^{-7} torr (1 torr=133 Pa= 1mmHg). En el aparato se introduce la muestra tanto en fase gaseosa como en líquida o sólida (siempre que se evapore a los líquidos y se sublime a los sólidos). La muestra gaseosa se ioniza entre dos placas cargadas. Se aceleran los iones mediante un potencial de pocos kilovolts, y se enfocan utilizando campos eléctricos o rendijas. La zona donde se introducen las moléculas, se evaporan, se ionizan y se aceleran se llama fuente de ionización. Los iones acelerados pasan desde la fuente de ionización al analizador de masas. En la mayoría de ellos, se separan los iones de distinta masa, de modo que diferentes tipos de iones llegan al detector a diferentes tiempos. Esta pequeña corriente de iones se amplifica mediante el detector, un multiplicador de electrones. La corriente se amplifica más mediante sus componentes electrónicos asociados que producen la señal de salida.

El analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera. La fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos es definida por la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

donde E es la fuerza del campo eléctrico, B es la inducción del campo magnético, q es la carga de la partícula, v es su velocidad y x simboliza el producto cruz o producto

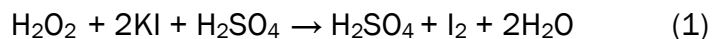
vectorial. Todos los analizadores totales utilizan las fuerzas de Lorentz de una manera u otra en la determinación de masa-carga, estáticamente o dinámicamente.

La espectrometría de masas se ha utilizado para analizar moléculas pequeñas y átomos. La más reciente expansión de la MS dentro del análisis de todo tipo de muestras, se debe, en gran parte, a la variedad de fuentes de iones que se han diseñado para evaporar e ionizar moléculas y átomos de muestras que en condiciones normales no son gases. Debido a estos nuevos métodos de ionización y evaporación, la espectrometría de masas se está afianzando en campos como el análisis bioquímico, inorgánico y de polímeros.

APÉNDICE F.
YODOMETRÍA.

Cuando se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente oxidante y se requiere determinar la cantidad de éste presente durante la reacción se utiliza un método indirecto de yodometría.

Este método se llama indirecto debido a que primero se hace reaccionar el agua oxigenada con yoduro de potasio, en ácido sulfúrico (pH≈0).



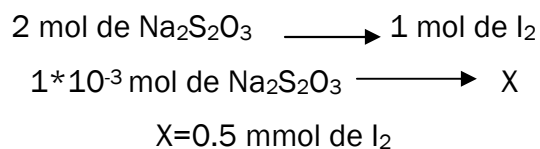
Posteriormente el yodo formado se hace reaccionar con tiosulfato de sodio de la siguiente manera:



Titulación de Peróxido de Hidrógeno.

Es necesario conocer la muestra a tomar del reactor, para que el volumen gastado de titulante no sea mayor de 10ml. De (2) tenemos que se necesitan dos moles de tiosulfato por cada mol de yodo y como sabemos la concentración del titulante, podemos calcular el número de moles que necesitamos muestrear.

Moles de tiosulfato= Concentración*Volumen=(0.1mol/L)(0.01L)=1mmol tiosulf.



De la reacción 1 se tiene que por cada mol de H_2O_2 que reacciona, se obtiene 1 mol de I_2 . Se tiene la cantidad de mmol, se calculan los ml de la muestra. La densidad del agua oxigenada es 1.11g/ml y su pureza es del 30%. En esta parte es donde entra la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno que se adiciona. Se agrega 1ml por lo tanto se calculan la milimoles presentes de H_2O_2 en toda la reacción.

$$(1.11\text{g/ml}) \cdot (1\text{ml}) = 1.11\text{g}$$

$$(1.11\text{g}) \cdot (30\%/100\%) = 0.333\text{g H}_2\text{O}_2 \cdot (1\text{mol}/34\text{g}) = 9.7941 \text{ mmol}$$

En toda la solución se tienen 9.7941 mmol de H_2O_2 . El Peróxido de Hidrógeno se incorpora a la fase acetonitrilo, por lo que hay 30ml de acetonitrilo +1ml de H_2O_2 el total son 31 ml.

$$(31\text{ml Mezcla}/9.79\text{mmol H}_2\text{O}_2) \cdot (0.5\text{mmol H}_2\text{O}_2) = 1.6 \text{ ml}$$

Teniendo el tamaño de la muestra se hace la titulación. Para realizarla de necesita:

- Ácido sulfúrico diluido (1:20)
- Yoduro de Potasio
- Molibdato de amonio al 20% como catalizador de reacción.
- Indicador de Almidón.
- El titulante tiosulfato de sodio previamente valorado.

El procedimiento que se sigue durante la técnica es el siguiente:

- A la muestra se agregan 15ml de H_2SO_4 diluido (1:20).
- Se agrega 0.1g de yoduro de potasio (KI) disueltos en 2.5ml de agua y dos a tres gotas de molibdato de amonio al 20%.
- Finalmente el yodo es titulado con la solución de tiosulfato y cuando se obtenga un color amarillo pálido, se agrega el almidón y se continúa hasta que la solución este transparente.

Titulación de la solución de tiosulfato de sodio.

Se prepara disolviendo 25g de tiosulfato de sodio completando el volumen a 1L. Se recomienda que esta solución se haga con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de carbonato de sodio anhidro (0.1g/L).

El indicador que se emplea en este método es el engrudo de almidón. Este se prepara: 0.1g de almidón y se agrega poco agua hasta formar una pasta homogénea la cual se diluye con 50 ml de agua hirviendo, se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar. Para titular esta solución se utilizará yoduro de potasio. El yodato y el yoduro de potasio reaccionan en solución sulfúrica, según la ecuación:

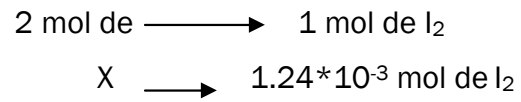


Para preparar la solución de yodato, se pesan con la mayor exactitud 0.3567g de yodato de potasio puro y secado a 100-110° C, se disuelven en agua y el volumen se completa a 100 ml en un matraz aforado. De esta solución se miden con una pipeta 25ml y se ponen en un matraz Erlenmeyer, adicionando 1g aprox. de yoduro de potasio, y después de disuelto, se acidula con 3ml de solución de ácido sulfúrico diluido (1:10). El yodo se titula con la solución de tiosulfato de sodio, cuando la solución adquiera un color amarillo pálido, se diluye con 200ml de agua, se agregan 2ml de solución de almidón, la mezcla tomará de un color azul rey, y se continúa titulando hasta que queda completamente transparente.

La concentración del yodato de potasio se obtiene:

$$(0.3564\text{g KIO}_3/100\text{ml}) \cdot (1\text{mol}/214\text{g}) \cdot (1000\text{mmol}/1\text{mol}) = 0.01665\text{mmol/ml} = 0.01665\text{M}$$

En 25 ml se tienen 0.41625 mmol de yodato de potasio, y como se ve en la estequiometría (3), se pueden obtener 1.24875 mmol de I₂. Si observamos la reacción 2, se tiene que 2 mol de tiosulfato de sodio, reaccionan con 1 mol de yodo.



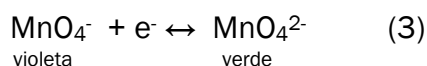
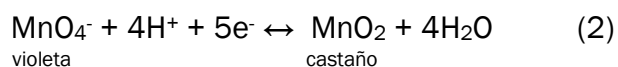
Esto resulta en $2.48 \cdot 10^{-3}$ mol. Los cuales están presentes en el volumen gastado de tiosulfato. Por lo que el valor se divide por los mililitros gastados. Los valores que se obtienen normalmente están entre 24.6 y 25 ml lo que da concentraciones de la solución de tiosulfato de 0.1M y 0.992M.

APÉNDICE G.
PERMANGANOMETRÍA.

El permanganato es un reactivo común que se utiliza en lugar del ión dicromato o del ión cérico. Disuelto como la sal de potasio constituye una solución que es un poderoso oxidante y, a la vez su propio indicador. Su inestabilidad durante el almacenamiento requiere frecuentes valoraciones, y su preparación debe de ir seguida de un reposo prolongado para permitir la sedimentación del MnO_2 o filtración para separar los sólidos suspendidos.

El permanganato es un compuesto sujeto a muchas reacciones secundarias. Una de estas es la descomposición del propio ión permanganato. La solución de permanganato puede valorarse con hierro puro, y utilizarse exactamente igual que el dicromato para valorar, con la ventaja de que no precisa de indicador.

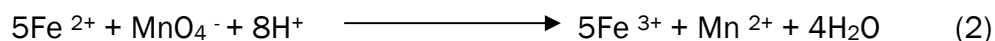
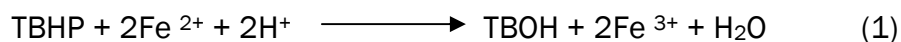
El permanganato de potasio ($KMnO_4$) es un agente oxidante de intenso color violeta. La mayoría de los agentes oxidantes pueden utilizarse como agentes titulantes. Sin embargo casi todos los agentes reductores al reaccionar con el oxígeno no son tan adecuados para dicho propósito. De acuerdo al medio en donde se desarrolle la reacción redox el $KMnO_4$ dará origen a las siguientes reacciones:



En la reacción 1 se tiene un medio ácido, en la 2 neutro y finalmente en la 3 es un medio alcalino. En soluciones ácidas el permanganato actúa como auto indicador. El $KMnO_4$ no es un patrón primario ya que siempre contiene trazas de MnO_2 : además el agua destilada contiene impurezas orgánicas como para reducir el MnO_4^- disuelto a MnO_2 .

Valoración de Tert butil hidroperóxido (TBHP).

Para valorar el TBHP se parte de las siguientes semireacciones:



Esto significa que hay que tener una cantidad en exceso de Fe^{2+} para valorarlo con el permanganato de potasio.

Preparación de soluciones.

Nota: todas las soluciones son preparadas en medio ácido (H_2SO_4 diluido 1:20).

Solución de Sal de Mohr (sulfato ferroso granular $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PM. 278.02 g/mol, Pureza:99.3%). Es una sal usada en química analítica como sustancia patrón de oxidimetría. Pesar aproximadamente 7.3407 g de la sal de Mohr y disolverla en 100 ml de solución ácida en un matraz aforado. La concentración de la solución es de 0.2622M.

Permanganato de Potasio (KMnO_4 , PM158.04g/mol, Pureza:99.5%).

Pesar 0.9 g de sal de KMnO_4 y llevar a un matraz de 100 mL y aforar con solución ácida. La concentración de la solución es de 0.05666M.

Valoración de la solución de Hierro.

Colocar en un matraz volumétrico de 10mL de la solución de Fe^{2+} (sal de Mohr) y agregarle 0.5mL de la fase disolvente (acetonitrilo, etanol o butirolactona) de la muestra tomada de la corrida.

Llenar una bureta con la solución de permanganato y valorar el exceso de hierro. Como el permanganato es auto indicador la presencia del color violeta en la alícuota indica el punto de equivalencia. El desarrollo de esta técnica es en un reactor isotérmico con agitación constante a 60°C con 15 ml de acetonitrilo, 0.1g de catalizador y 0.7 ml de TBHP. La titulación se efectúa con KMnO_4 para cada alícuota de 0.5 ml.

APÉNDICE H.

CÁLCULO PORCENTAJE DE REDUCIBILIDAD.

Graficando los valores obtenidos para V_2O_5 se calculó el área bajo la curva de los 0.1g analizados, obteniendo un área de 1.2272 $mV^\circ C$. Se calculan los mmol de V_2O_5 , como se muestra a continuación:

$$\text{mmol } V_2O_5 = 0.1g * (0.98) * (1\text{mol}/181.882g) * (1000\text{mmol}/1\text{mol}) = 0.5388$$

Ahora se calculan los mmol de hidrógeno:

$$0.5388 \text{ mmol } V_2O_5 * (2 \text{ mmol } H_2/1 \text{ mmol } V_2O_5) = 1.077 \text{ mmol } H_2$$

Para cada catalizador se graficó y se calculó el área bajo las curvas. Haremos el cálculo para el catalizador V/Al (17.5% peso) y área bajo la curva de 0.540 $mV^\circ C$:

$$\text{mmol } V_2O_5 = 0.25 \text{ g V/Al} * (17.5/100) * (1\text{mol}/181.882g) * (1000\text{mmol}/1\text{mol}) = 0.241,$$

Calculando los mmol de H_2 reales y los teóricos:

$$\text{mmol de } H_2 \text{ real} = 0.540 \text{ mV}^\circ C * (1.077 \text{ mmol } H_2/ 1.2272 \text{ mV}^\circ C) = 0.474$$

$$\text{mmol } H_2 \text{ teo} = 0.5388 \text{ mmol } V_2O_5 * (2 \text{ mmol } H_2/1 \text{ mmol } V_2O_5) = 0.481$$

Teniendo el porcentaje de reducibilidad como:

$$(\text{mmol } H_2 \text{ real/ mmol } H_2 \text{ teo}) * 100 = 98.56\%$$

Referencias.

- [1] A. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, U.S.A. (1982).
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999).
- [3] J.M. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química", Continental, México, D.F. (1991).
- [4] F. Burriel Martí, et. al., "Química Analítica Cualitativa", Paraninfo, S.A., 15ª. Edición, Madrid (1994).
- [5] R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel, H.M. Widmer, "Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science", Wiley-VCH, Second Edition, Germany (2004).
- [6] K. A. Rubinson, et. al., "Análisis Instrumental", Prentice Hall, España (2001).