



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Oxidación de benzotiofenos con óxidos de V-Mo
soportados en alúmina**

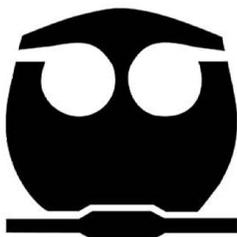
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Julio César Pérez Miguel



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Jaime Pio Noriega Bernechea

VOCAL: Dr. Luis Cedeño Caero

SECRETARIO: Dr. Rogelio Cuevas García

1er. SUPLENTE: Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón

2°. SUPLENTE: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

Julio César Pérez Miguel

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| Resumen | 1 |
| Capítulo I | |
| Introducción..... | 3 |
| 1.1 Objetivos..... | 6 |
| Capítulo II | |
| Marco teórico..... | 7 |
| 2.1 Perspectiva del uso de combustibles en México y en el mundo. | 7 |
| 2.2 El azufre presente en los combustibles..... | 10 |
| 2.3 Hidrodesulfuración..... | 12 |
| 2.4 Desulfuración oxidativa..... | 14 |
| Capítulo III | |
| Desarrollo experimental..... | 20 |
| 3.1 Preparación de catalizadores..... | 20 |
| 3.1.1 Catalizadores no lixiviados..... | 21 |
| 3.1.2 Catalizadores lixiviados..... | 22 |
| 3.2 Técnicas de caracterización..... | 24 |
| 3.2.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X (SEM-EDX)..... | 24 |
| 3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)..... | 25 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| 3.3 Pruebas de actividad..... | 26 |
| 3.3.1 Reactor intermitente..... | 26 |
| 3.3.2 Reactor de flujo continuo..... | 28 |
| 3.3.2.1 Pruebas a dos fases..... | 29 |
| 3.3.2.2 Pruebas a tres fases..... | 30 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Resultados y discusión..... | 32 |
| 4.1 Caracterización de catalizadores..... | 32 |
| 4.1.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)..... | 32 |
| 4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)..... | 38 |
| 4.2 Pruebas de actividad..... | 40 |
| 4.2.1 Reactor intermitente..... | 40 |
| 4.2.1.1 Catalizadores no lixiviados..... | 41 |
| 4.2.1.2 Catalizadores lixiviados..... | 45 |
| 4.2.2 Reactor continuo..... | 48 |
| 4.2.2.1 Pruebas a dos fases..... | 48 |
| 4.2.2.1 Pruebas a tres fases..... | 50 |

| | |
|---------------------------|----|
| Conclusiones | 55 |
|---------------------------|----|

| | |
|------------------|----|
| Referencias..... | 56 |
|------------------|----|

| | |
|---|----|
| Apéndice I. Preparación de catalizadores..... | 64 |
|---|----|

| | |
|------------------------------|----|
| Apéndice II. Yodometría..... | 67 |
|------------------------------|----|

RESUMEN

Se ha demostrado a nivel laboratorio que los catalizadores gastados en los procesos de hidrotratamiento pueden ser utilizados en la desulfuración oxidativa. Sin embargo, es necesario realizar pruebas en un sistema continuo con el objetivo de que en el futuro pueda aplicarse a un proceso a gran escala.

En este trabajo se prepararon catalizadores de óxido de vanadio partiendo de un catalizador comercial de hidrotratamiento. Fueron preparadas dos series de catalizadores, lixiviados y no lixiviados. Los lixiviados fueron preparados realizando un lavado con disolución amoniacal a un catalizador comercial NiMoP/ γ -Al₂O₃, después de una etapa de secado se incorporó vanadio con un contenido de 5 y 10% en peso. Estos catalizadores fueron nombrados SynLix, SL5V y SL10V respectivamente. Los catalizadores no lixiviados se prepararon incorporando vanadio a un catalizador comercial NiMoP/ γ -Al₂O₃, mediante impregnación por volumen de poros y por exceso de volumen, con un contenido de vanadio de 5 y 10% en peso. Fueron nombrados S5VVP, S5VEx y S10VEx, respectivamente.

Se realizaron pruebas de actividad en un reactor por lotes utilizando una mezcla reactiva compuesta de dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

disueltos en acetonitrilo y H_2O_2 como agente oxidante. Los resultados obtenidos muestran que el método de preparación influye en la actividad catalítica, obteniendo mejores resultados con catalizadores preparados mediante impregnación por volumen de poros.

El contenido de vanadio también influye en la actividad, ya que se obtuvo un aumento en la producción de sulfonas al aumentar la carga de vanadio de 5 a 10% en peso.

El catalizador SL5V fue probado en un reactor empacado operando en estado estacionario a dos fases (catalizador sólido - disolvente de extracción) o tres fases (catalizador sólido - disolvente de extracción - diesel). Cuando se realizaron las pruebas a dos fases se obtuvo una ligera disminución en la actividad conforme transcurría el tiempo de operación; mientras que al realizar las pruebas a tres fases se observa una marcada disminución en la producción de sulfonas. Esto se debió principalmente a la desactivación del catalizador por adsorción de sulfonas en la superficie del catalizador, así como la pérdida de especies de vanadio por lixiviación.

Los resultados indican que es posible utilizar los catalizadores gastados en HDS para realizar ODS en un reactor continuo.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental debida a las emisiones de NO_x, SO_x, CO, CO₂ y partículas producidos por la combustión en fuentes fijas o móviles causan graves daños al medio ambiente y a la salud, incluyendo impactos en los sistemas respiratorio, neurológico y cardiaco, e inclusive algunos tipos de cáncer (Holgate et al., 1999).

Es por ello que en el mundo se han intensificado los esfuerzos por abatir los niveles de contaminación ambiental y se ha puesto especial atención a la disminución del contenido de azufre de los combustibles, pues cuando estos son quemados se emiten como dióxido de azufre (SO₂), que al oxidarse produce trióxido de azufre (SO₃) que es el precursor de la lluvia ácida. Además, impide el uso de muchas tecnologías convencionales y avanzadas para el control de contaminantes vehiculares, incluyendo monóxido de carbono (CO), partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos (HC), (Blumberg et al., 2003).

Los niveles de azufre en los combustibles han empezado a regularse en muchas partes del mundo, así en México la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 "Especificaciones de los combustibles

fósiles para la protección ambiental” restringe el contenido de azufre en el diesel a menos de 15 ppm (SEMARNAT, 2006).

En la industria de la refinación del petróleo, la hidrodeshulfuración (HDS) catalítica es el proceso más utilizado actualmente para reducir el contenido de los compuestos organoazufrados en los productos como gasolina y diesel. Sin embargo, para cumplir los niveles de azufre establecidos, este proceso tiene la desventaja de requerir hidrógeno a elevadas presiones para favorecer la estabilidad del catalizador, incrementando sensiblemente los costos, tanto de inversión como de operación de las unidades de hidrotreatmento (J. S. Becerra-Hernández et al., 2006; Ortega-García et al., 2006).

Debido a esto se consideran atractivas las tecnologías que no utilizan hidrógeno para alcanzar altos niveles de eliminación de azufre. Estos procesos incluyen la extracción física con algún disolvente, la adsorción selectiva con materiales adecuados, oxidación por procesos microbianos y oxidación catalítica (Hanafi y Mohamed, 2011; Mužic y Sertić-Bionda, 2013).

Un proceso alternativo a la HDS es conocido como oxideshulfuración o desulfuración oxidativa (ODS). Este proceso se considera una alternativa a la hidrodeshulfuración profunda si se realiza posteriormente al hidrotreatmento común, debido a que los compuestos más refractarios en HDS (dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno) son altamente reactivos en la ODS (Collins et al., 1997; Otsuki et al., 2000).

La desulfuración oxidativa (ODS), consiste en convertir los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles mediante el uso de diversos agentes oxidantes a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente sulfonas. El proceso continúa con una destilación,

extracción o adsorción para recuperar los productos de oxidación (Ismagilov et al., 2011).

La ODS presenta grandes ventajas comparada con la HDS. Por ejemplo: no requiere consumo de hidrógeno, trabaja a temperatura menor a 80°C y presión atmosférica, además de que los costos de operación para una unidad de ODS son significativamente menores a los requeridos por una de HDS profunda (Gatan et al., 2004; Jiang Zongxuan et al., 2011).

En la industria petrolera, durante los procesos de hidrodesulfuración y craqueo catalítico, se utilizan catalizadores que se degradan debido a la depositación de azufre e hidrocarburos, además de metales como hierro, níquel, cobre y vanadio, contenidos en los crudos. Estos materiales se adhieren a la superficie del catalizador inhibiendo su función y por lo tanto haciendo que estos pierdan su eficiencia en HDS (Morales-Ramírez et al., 2010).

El vanadio que tienen estos catalizadores puede ayudar en la eliminación del azufre, ya que se ha demostrado que este elemento presenta una gran actividad en la ODS (Gómez-Bernal y Cedeño-Caero, 2006; Becerra-Hernández et al., 2006; Álvarez-Amparán y Cedeño-Caero, 2012). Por lo que estos catalizadores de "desecho" se pueden aprovechar en ODS para eliminar el azufre en el diesel y disminuir de esta forma la contaminación ambiental.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo general

Simular la utilización de catalizadores gastados de hidrotratamiento en un proceso de desulfuración oxidativa (ODS) y evaluar su actividad catalítica, mediante la impregnación de vanadio a un catalizador comercial de hidrodesulfuración (HDS) utilizando distintas cargas y distintos métodos de preparación.

Objetivos particulares

Los objetivos particulares, derivados del anterior, son:

- 1) Evaluar la actividad de los catalizadores para la desulfuración oxidativa de una mezcla diesel modelo en un reactor por lotes.
- 2) Analizar el efecto de la carga de vanadio y del método de preparación en la actividad catalítica.
- 3) Comparar los resultados de actividad en las pruebas por lotes para elegir un catalizador y probar su desempeño en un reactor continuo a dos y tres fases.
- 4) Evaluar el tiempo de vida útil del catalizador en el reactor continuo

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan las razones por las que las normas ambientales a nivel mundial exigen combustibles fósiles con bajo contenido de azufre. Además se presenta una revisión de los procesos de hidrodesulfuración (HDS) y desulfuración oxidativa (ODS).

2.1 Perspectiva del uso de combustibles en México y en el mundo.

En la actualidad el petróleo es la mayor fuente de energía primaria a nivel mundial, ya que para el año 2009 su consumo representó el 34.8% (SENER, 2011).

De 2000 a 2011, la demanda mundial de petrolíferos incrementó 1.3% anual, sin embargo, en el 2009 disminuyó 1.7% con respecto al 2008, derivada de la situación económica mundial (SENER, 2012; Fig. 2.1).

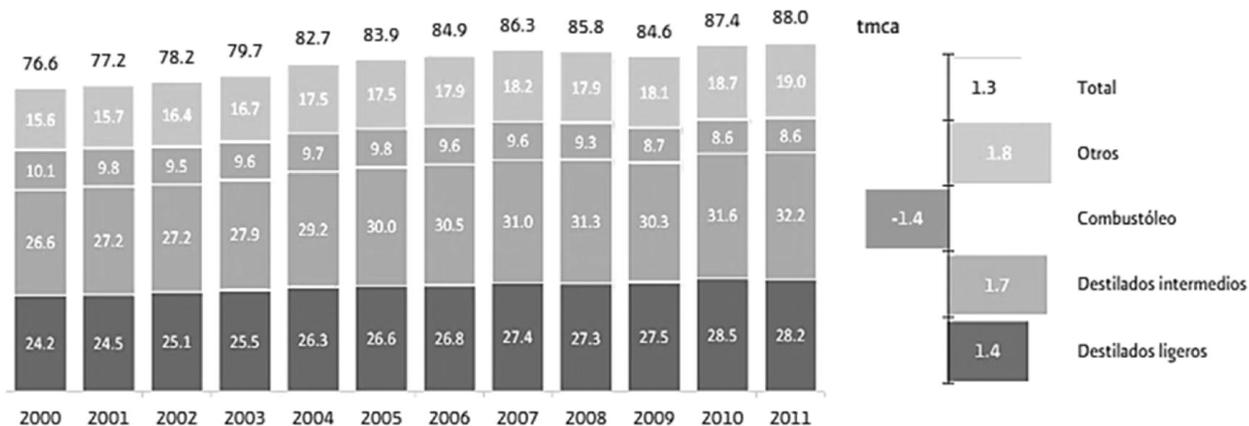
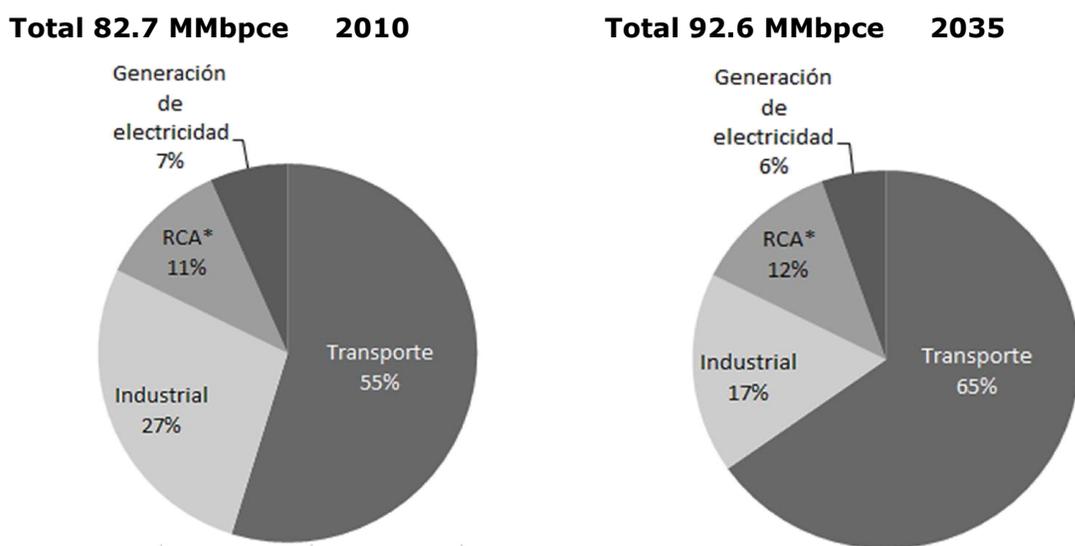


Figura 2.1 Demanda mundial de petrolíferos, 2000-2011 (SENER, 2012).

Actualmente el transporte se ubica como el sector de mayor demanda de productos petrolíferos a nivel mundial (Figura 2.2). Con base en estimaciones de la OPEP (2013), se espera que en el 2035 el consumo mundial de petrolíferos del sector transporte alcance 60.4 millones de barriles diarios de petróleo crudo equivalente (MMbdpce)

Del volumen total demandado en este sector, 81.4% será destinado al autotransporte, 13.2% al transporte aéreo y 5.5% al ferroviario y marítimo.



*Integra los sectores residencial, comercial y agrícola.

Figura 2.2 Distribución de la demanda de petrolíferos por sector de consumo, 2010-2035 (OPEP, 2013).

En México, durante el periodo 2000-2011, la producción de petrolíferos presentó cambios significativos en su composición, como resultado de las reconfiguraciones en las refinerías y de paros no programados. Por un lado, la producción de gasolinas y diesel aumentó, mientras que se redujo la producción de combustóleo.

La menor cantidad de crudo procesado en el Sistema Nacional de Refinación (SNR) derivó en una disminución en la producción de petrolíferos entre 2010 y 2011. Dicha producción disminuyó 3.7% en el último año. Con ello se ubicó en 1,005.2 Mbdpce. La producción de gasolinas representó 32% del total y el diesel 27.2%, el resto lo componen el combustóleo, la turbosina y el coque de petróleo (PEMEX, 2012).

La producción de petrolíferos en México es insuficiente para satisfacer la demanda interna de petrolíferos, que en 2011 se ubicó en 1,428.5 Mbdpce como resultado del crecimiento del sector transporte (3.3% anual de 2000 a 2011), el cual representa 75% de la demanda. Es por esto que es necesario importar petrolíferos además de aumentar la capacidad de refinación del SNR.

De acuerdo con la SENER (2012), durante el periodo 2011-2026, la demanda de gasolinas crecerá 3.7% promedio anual. Al final de este periodo, la demanda de gasolinas se ubicará en 1,369.8 Mbd. El sector autotransporte consumirá 99.9% de dicho volumen en 2026. Por otro lado, la producción total de diesel en el SNR se ubicará en 589.8 Mbd, cifra 316.0 Mbd mayor respecto a lo producido en 2011. Con ello, se observará un crecimiento medio anual de 5.2% durante el periodo prospectivo. Asimismo, se espera la producción de diesel con un nivel de azufre de 15 ppm como máximo. Para ello, será necesario invertir en la incorporación de procesos de hidrotreatmento y desarrollo de tecnología.

El crecimiento de la demanda de combustibles para los próximos 20 años representará un reto, tanto para la industria de la refinación como para la automotriz. Se espera un incremento de las emisiones a la atmósfera provenientes del sector transporte, aun con las mejoras

esperadas tanto en la eficiencia de motores como en la calidad de los combustibles. Por esta razón, el mejoramiento en la calidad del aire depende en gran medida de la introducción de nuevas tecnologías de control que reduzcan las emisiones de dicho sector (SEMARNAT, 2006).

2.2 El azufre presente en los combustibles

Después del carbono e hidrógeno, el azufre es el elemento más abundante en el petróleo (Hunt, 1979 en Waldo et al., 1991). Se encuentra en forma de mercaptanos, sulfuros (incluidos disulfuros y polisulfuros), tiofenos y benzotiofenos y sus alquil derivados (Waldo et al., 1991; Song y Ma, 2003).

El contenido de azufre en el crudo varía en los diferentes yacimientos en el rango de 0-3.5% peso (Pillon, 2008; IEA, 2012). México cuenta con tres tipos de crudo con diferente contenido de azufre: maya, cuyo contenido de azufre es de 3.3% peso de azufre, istmo con 1.3% peso y olmeca con 0.8% peso de azufre (PEMEX, 2013).

La quema de combustibles fósiles, como diesel y gasolina, genera óxidos de azufre (SO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no quemados (HC) (CEPAL, 2012). Los SO_x inhiben el uso de tecnologías para eliminación de otros contaminantes (Blumberg et al., 2003), además de causar corrosión en los equipos de proceso durante la refinación (Carrales y Martin, 1975).

Cuando el SO_2 entra en la atmósfera puede oxidarse y formar SO_3 , que al disolverse en agua genera H_2SO_4 , y junto con el HNO_3 , da el carácter ácido a la lluvia (EPA, 2013).

La acidificación del agua de lluvia afecta el desarrollo de ecosistemas naturales y representa un riesgo para la conservación de bosques, selvas, parques, jardines y zonas de cultivo; también daña los materiales y la infraestructura de ciudades, carreteras y caminos (SIMAT, 2011).

La formación de partículas (sulfatos) a partir de SO_x ocasiona graves daños a la salud, pues al penetrar profundamente en las partes sensibles de los pulmones pueden causar o empeorar enfermedades respiratorias, como el enfisema y la bronquitis, y pueden agravar la enfermedad cardíaca existente, lo que lleva a un aumento de los ingresos hospitalarios y la muerte prematura (EPA, 2013).

Los combustibles de bajo azufre son la clave para reducir las emisiones vehiculares, mediante la introducción de tecnologías avanzadas de control y nuevos vehículos con diseños más eficientes (Blumberg et al., 2003).

Los niveles de azufre en los combustibles han empezado a reducirse y regularse en muchas partes del mundo. En Europa los niveles de azufre en diesel se redujeron de 350 ppm en el año 2000; a menos de 50 ppm en 2005 y actualmente a 10 ppm (Ismagilov et al., 2011). Estados Unidos de América redujo los niveles de azufre en diesel de 500 ppm a 350 ppm en el año 2000, luego a 50 ppm en 2005 y posteriormente a 15 ppm en 2006 (Pawelec et al., 2011). En México, la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un contenido de azufre en diesel de 15 ppm como máximo en la Zona Fronteriza Norte a partir de enero de 2007; en enero de 2009 en las Zonas Metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey y en el resto del país a partir de septiembre de 2009 (SENER, 2012).

2.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de refinamiento catalítico que usa un catalizador selectivo a base de sulfuros de molibdeno promovidos con níquel y/o cobalto soportados en alúmina, para remover el azufre presente en la fracción de hidrocarburos que se desea tratar. En este proceso se hace reaccionar una fracción de hidrocarburos con una corriente rica en hidrógeno, a temperaturas y presiones que van desde 320-400°C y 20-60 Bar, respectivamente (Song, 2003).

Su rendimiento en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades del catalizador (concentración de fase activa y propiedades del soporte), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial de H₂ y H₂S), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en la corriente de alimentación, y configuración del reactor (Babich y Moulijn, 2003).

Este proceso es altamente eficiente en la remoción de tioles, sulfuros, disulfuros y algunos tiofenos, pero es menos efectivo para remover dibenzotiofenos, especialmente los que tienen impedimento estérico en el átomo de azufre como son 4-MDBT y 4,6-DMDBT (García-Gutierrez et al., 2006), por lo que permanecen en el diesel con concentraciones de azufre de aproximadamente 400 ppm (Schulz et al, 1999 en García-Gutierrez et al., 2006).

Con la tecnología actual de hidrodesulfuración (HDS), las especificaciones del contenido permitido de azufre, tal vez pueden lograrse: mejorando la actividad catalítica mediante nuevas formulaciones de catalizadores para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, la adaptación de las condiciones de reacción y del proceso, el diseño de nuevas configuraciones de reactor, y desarrollando nuevos procesos (Hanafi y Mohamed, 2011).

Sin embargo, al trabajar con severas condiciones de operación, es decir, alta temperatura y presión o también tiempos de residencia prolongados, se incrementan sensiblemente los costos, tanto de inversión como de operación (Ortega et al., 2006), reduciendo los márgenes de utilidad porque una temperatura alta en el reactor reduce la vida del catalizador, un tiempo de residencia grande aumenta el tamaño del reactor y una presión parcial de hidrógeno alta aumenta el consumo de los costos de hidrógeno (Velázquez-Alonso et al., 2011).

Los catalizadores empleados en el hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo se desactivan debido a la depositación de azufre e hidrocarburos, además de metales como hierro, níquel, cobre y vanadio, contenidos en el crudo (Absi-Halabi et al.1991). Estos catalizadores sufren una desactivación inicial rápida por depósito de coque. Después de algún tiempo, la formación de coque disminuye pero el catalizador continúa desactivándose; esto se debe particularmente al depósito de metales sobre su superficie (Morales-Ramírez et al., 2008). Al final de la operación, a este catalizador se le conoce como catalizador gastado.

Con relación a la composición de los catalizadores gastados, éstos contienen entre 5 y 25 % en peso de carbón (algunas veces más) y azufre. La cantidad de metales depositados es altamente dependiente del contenido de metales tales como V y Ni presentes en la carga (Alonso et al., 2008).

Morales-Ramírez et al. (2008) realizaron análisis químicos cuantitativos de catalizadores gastados de una planta de craqueo catalítico y de hidrodesulfuración. Los resultados muestran que el catalizador proveniente de la planta de craqueo catalítico contiene principalmente alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2); mientras que el contenido de C y metales como Ni, V, Fe y Na no rebasa el 1%. El catalizador

gastado en HDS se compone principalmente de Ni y Mo (8.6 y 9.3%, respectivamente), mientras que el contenido de V es menor al 15%.

Alonso et al. (2008) analizaron un catalizador comercial para hidrotratamiento del tipo NiMo/ γ -alúmina proveniente de una planta de hidrodesintegración H-Oil, mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados muestran que el catalizador contiene 2.87% peso de Ni, 3.45% de Mo y 10.19% peso de V.

Una vez que el catalizador se desactiva, se descarga y entonces se puede optar por la regeneración del mismo y envío al inventario de catalizadores para su reutilización en el mismo proceso o bien en algún otro proceso de menor severidad. Sin embargo, cuando las otras alternativas tales como la regeneración y la recuperación no son económicamente viables, la disposición de los catalizadores gastados en sitios de disposición final de residuos peligrosos es la única opción disponible (Alonso et al. 2008). Con relación a la reutilización de los catalizadores gastados, existen relativamente pocos estudios. Por lo que es importante desarrollar procesos para reutilizar el catalizador, o bien mejores procesos para disposición final.

Lo anterior, ha motivado la investigación y el desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con bajos contenidos de azufre, minimizando los costos de operación y de inversión. Una de ellas es la desulfuración oxidativa.

2.4 Desulfuración oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS) es un proceso en el cual los compuestos azufrados contenidos en el diesel son convertidos a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas, en presencia de un agente

oxidante. El proceso continua con la remoción de estos productos mediante extracción con solventes polares, adsorción, destilación o descomposición térmica (Ismagilov et al., 2011).

Las condiciones de reacción son presión atmosférica y temperaturas menores a 80°C, lo cual es una ventaja sobre la HDS, además de no requerir la presencia de hidrógeno. Sin embargo, la ODS no pretende sustituir al proceso HDS, sino más bien se propone como un proceso complementario a la HDS para la obtención de diesel de ultra bajo azufre (<10 ppm) ya que los compuestos más refractarios en HDS son los más reactivos en ODS, debido a la alta densidad electrónica en el átomo de azufre (Aida, 1995 en Otsuki et al., 2000).

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

Los agentes oxidantes frecuentemente utilizados son peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos y per-ácidos; sin embargo comúnmente se usa el H₂O₂ porque es barato, no contamina, no es un corrosivo fuerte y es fácilmente adquirible (García-Gutiérrez et al., 2008).

El proceso ODS se lleva a cabo utilizando catalizadores homogéneos o heterogéneos. En catálisis homogénea se han estudiado ampliamente el ácido acético y fórmico y se ha encontrado que en general las constantes de rapidez de reacción son proporcionales a la

densidad electrónica del átomo de azufre (Otsuki et al., 2000), por lo que la reactividad decrece en el siguiente orden 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT, contrario al orden de reactividad en HDS. Por otro lado, en la catálisis heterogénea se han estudiado diversos óxidos de V, W, Mo, Mn, Co, Fe soportados en alúmina, sílica, zirconia, titania y soportes mixtos (Ismagilov et al., 2011). Los resultados obtenidos indican que el orden de reactividad en catálisis heterogénea es igual que en HDS (DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT), debido al impedimento estérico ocasionado por los sustituyentes metilo sobre el átomo de azufre (Wang et al., 2003) que impiden la formación de intermediarios de reacción antes de la oxidación (Pawelec et al., 2010).

La selección del disolvente de extracción es importante, ya que no solo depende de la capacidad de extracción, sino también de la facilidad que tenga para permitir la reacción entre los organoazufrados y el oxígeno reactivo, proveniente de la descomposición del agente oxidante. Otros factores a considerar son el punto de ebullición y el punto de fusión (Pawelec et al., 2010). En un estudio previo (Gomez et al., 2005) se seleccionó al acetonitrilo como el mejor disolvente, debido a que permite la mayor oxidación a sulfonas. Además el acetonitrilo tiene un punto de ebullición relativamente bajo (82°C), lo que facilita su separación de las sulfonas mediante destilación (Pawelec et al., 2010).

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos básicamente (Gomez et al., 2005); primero los compuestos de azufre son extraídos desde la fase diesel hacia la fase disolvente de extracción y posteriormente en esta fase ocurre la oxidación a sus correspondientes sulfonas en presencia del agente oxidante y el catalizador (Figura 2.3).

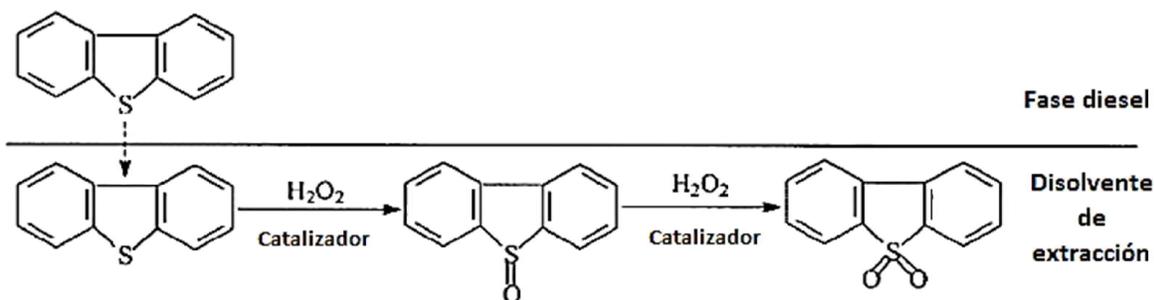


Figura 2.3 Esquema de reacción ODS de dibenzotiofeno con peróxido de hidrógeno (Ismagilov et al., 2011).

La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados (Becerra-Hernández et al., 2006).

Catalizadores a base de molibdeno y vanadio, han demostrado una alta actividad en ODS. Ishihara et al. (2005) reportan una conversión de DBT del 85% cuando se utiliza un catalizador $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 16% peso de molibdeno y TBHP como agente oxidante. Por su parte Chica et al. (2006) prepararon una serie de catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ variando la carga de Mo (2, 6 y 12% peso Mo) y encontraron que los mejores resultados se obtienen con el catalizador al 12% en peso de Mo.

García-Gutierrez et al. (2006) evaluaron la actividad catalítica en ODS de polimolibdatos soportados en alúmina ($\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) utilizando H_2O_2 como oxidante. En este sistema lograron una remoción de azufre de 87% de un diesel comercial mexicano. García-Gutierrez et al. (2008) reportan que la actividad depende principalmente de la presencia de hepta y octamolibdatos en la superficie del soporte y del uso de un disolvente polar. Estos autores proponen un mecanismo de reacción

para la oxidación de compuestos organoazufrados al utilizar $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (Figura 2.4).

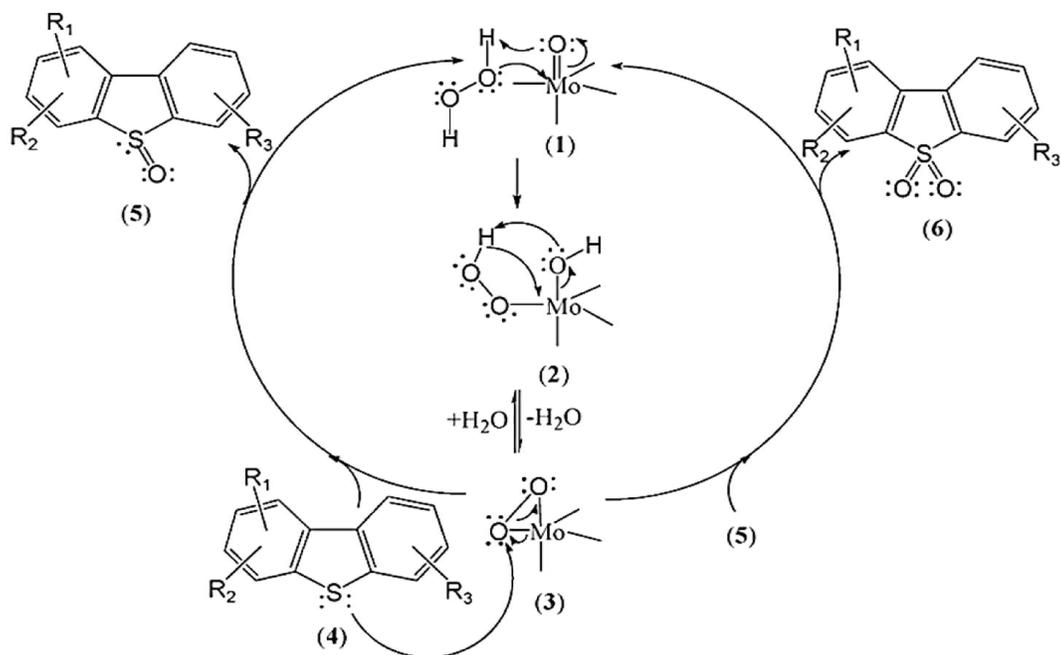


Figura 2.4 Mecanismo propuesto para la oxidación de organoazufrados para el sistema $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (García-Gutierrez et al. 2008).

En (1) el peróxido de hidrógeno realiza un ataque nucleofílico sobre los enlaces oxo de las especies hepta y octamolibdatos soportados en la superficie de la alúmina para formar el grupo hidroperoximolibdato (2), el cual sufre una pérdida reversible de una molécula de agua para producir la especie monoperóxido (3). El proceso de oxidación procede por el ataque nucleofílico del átomo de azufre (4) sobre un grupo peroxo de la especie monoperóxido (3) para formar el sulfóxido (5) y un polimolibdato regenerado o especie monoperóxido. Posteriormente, el sulfóxido (5) se somete a una oxidación adicional para formar la sulfona (6).

El vanadio también ha sido muy utilizado en ODS. En estudios recientes (Cedeño et al., 2005; Gómez-Bernal y Cedeño-Caero, 2006; Navarro-Amador et al., 2006) se utilizaron catalizadores soportados de vanadio (V_2O_5/TiO_2 y V_2O_5/Al_2O_3). Los resultados indicaron que la eliminación total depende del soporte catalítico utilizado, TiO_2 o Al_2O_3 . La eliminación total del DBT alcanzó 99.9% a 60°C con el catalizador V_2O_5/TiO_2 y H_2O_2 como oxidante, y el compuesto más refractario en ODS (4,6-DMDBT) alcanzó 82.2%. Bajo las mismas condiciones, usando V_2O_5/Al_2O_3 como catalizador, la eliminación total fue de 99.9 y 93.5% para el DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

Los catalizadores gastados en los procesos de hidrotratamiento contienen principalmente Mo, Ni y V, dependiendo del corte petrolero tratado. Estos catalizadores pueden ser utilizados en ODS después de ser activados mediante calcinación para obtener óxidos metálicos (Pedraza y Cedeño, 2007).

González-García y Cedeño-Caero (2009) prepararon catalizadores V-Mo/ Al_2O_3 , como referencias de catalizadores de HDS desactivados con vanadio. Con el fin de acercarse a un proceso continuo, los catalizadores fueron probados en varios ciclos de ODS por lotes con TBHP o H_2O_2 como oxidantes. Los resultados catalíticos muestran que los catalizadores V-Mo son más activos durante varios ciclos de ODS utilizando TBHP, en los que la producción de sulfona aumenta en cada ciclo. Por su parte, los catalizadores V-Mo sufren una desactivación cuando se utiliza H_2O_2 en ciclos subsecuentes, debido a que el agua formada por la descomposición del H_2O_2 inhibe la reacción (Becerra-Hernández et al., 2009).

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados en este trabajo se dividen de acuerdo al tipo de reactor utilizado: 1) pruebas de actividad a dos fases en un reactor intermitente y 2) pruebas de actividad a dos y tres fases en un reactor continuo.

A continuación se presenta una descripción de la preparación de los catalizadores, las técnicas de caracterización y de las pruebas de actividad realizadas.

3.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon dos series de catalizadores: 1) no lixiviados y 2) lixiviados. Fueron preparados a partir de la impregnación de vanadio a un catalizador comercial de HDS, llamado Syncat 21, cuya composición en porcentaje en peso es: 2.3% de Ni, 8.2% Mo y 0.5% P soportados en γ -Al₂O₃.

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo mediante dos métodos distintos: 1) impregnación húmeda, también llamada por exceso de volumen e 2) impregnación incipiente o volumen de poros.

La técnica de impregnación consiste en poner en contacto el soporte con una disolución de concentración correspondiente a la cantidad de metal que se desea depositar. Finalmente se elimina el disolvente con el fin de depositar el precursor del metal sobre la superficie del soporte (Dorado Fernández, 2001).

El método de impregnación por volumen de poros consiste en poner en contacto el soporte con un volumen de disolución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por su parte, en la impregnación por exceso de volumen el soporte se sumerge en una disolución con exceso de disolvente (Carballo, 2002).

En el Apéndice I se presenta más detalladamente la preparación de los catalizadores.

3.1.1 Catalizadores no lixiviados

Se prepararon dos catalizadores mediante impregnación por exceso de volumen. Para ello fueron preparadas disoluciones de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) de concentraciones específicas para obtener un porcentaje en peso de vanadio de 5 y 10% y posteriormente se añadió el catalizador Syncat 21 (fueron nombrados S5VEx y S10VEx, respectivamente).

Por otra parte, se preparó un catalizador al 5% en peso de V mediante impregnación incipiente, agregando la cantidad requerida de

precursor (NH_4VO_3) en un volumen de disolución equivalente al volumen de poros del catalizador Syncat 21 (fue nombrado S5VVP).

Los catalizadores se mantuvieron en reposo durante 12 horas para permitir una distribución homogénea de las especies de vanadio en la superficie del soporte. Posteriormente recibieron un tratamiento de secado a 120°C durante 48 horas en el caso de los preparados por exceso de volumen, y 12 horas para el preparado por volumen de poros. Finalmente una etapa de activación por calcinación a 500°C en atmósfera de aire durante 6 horas, con la cual el V_2O_5 es anclado al soporte.

3.1.2 Catalizadores lixiviados

Se pesaron 7 g de catalizador Syncat 21 y se agregaron a una disolución amoniacal (NH_4OH) al 1% (V/V) previamente preparada. Se dejó reposar durante 48 horas, agitando ocasionalmente. Esto se realizó con el fin de lixiviar las especies de Mo que se encuentran débilmente ancladas al soporte, ya que se ha demostrado que tienen poca actividad catalítica (Álvarez, 2012).

Posteriormente se filtró y lavó el catalizador con agua destilada. Se continuó con una etapa de secado a 100°C durante 24 horas. Una vez seco se procedió a preparar los catalizadores mediante impregnación incipiente. Las cargas de V seleccionadas para estos catalizadores son 5 y 10% en peso (fueron nombrados SL5V y SL10V, respectivamente). El proceso de maduración se llevó a cabo durante 12 horas, seguido de una etapa de secado a 120°C durante 12 horas y finalmente una etapa de calcinación a 500°C durante 6 horas.

En la tabla 3.1 se muestra una breve descripción de los catalizadores preparados para este trabajo, así como la carga nominal de Mo y V.

Tabla 3.1 Catalizadores preparados.

| Serie | Descripción | Nombre | Contenido nominal | |
|---------------|--|----------|-------------------|------|
| | | | Mo(%) | V(%) |
| | Catalizador Syncat 21 | Syncat21 | 8.2 | 0 |
| | Catalizador con 5% V preparado mediante impregnación por exceso de volumen | S5VEx | 8.2 | 5 |
| No lixiviados | Catalizador con 5% V preparado mediante impregnación por volumen de poros | S5VVP | 8.2 | 5 |
| | Catalizador con 10% V preparado mediante impregnación por exceso de volumen | S10VEx | 8.2 | 10 |
| | Catalizador Syncat 21 sometido a lavado con solución amoniaca al 1% | SynLix | 6.9* | 0 |
| Lixiviados | Catalizador lixiviado con 5% V preparado mediante impregnación por volumen de poros | SL5V | 6.9* | 5 |
| | Catalizador lixiviado con 10% V preparado mediante impregnación por volumen de poros | SL10V | 6.9* | 10 |

* Cantidad de Mo que puede obtenerse considerando la lixiviación completa de las especies octaédricas. Valor calculado a partir de la integración del perfil TPR del catalizador Syncat 21.

3.2 Técnicas de caracterización

Los catalizadores utilizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR). A continuación se describe cada una de las caracterizaciones.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Al equipar el microscopio electrónico de barrido con un detector de energía dispersiva EDX, permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Con el fin de conocer la composición elemental y la morfología de los catalizadores se realizaron análisis mediante SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 equipado con un detector de dispersión de rayos X. Se analizaron al azar veinte puntos de cada muestra y los resultados fueron promediados.

3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Para evaluar la cantidad de fase activa de los catalizadores, así como su grado de interacción con el soporte, se utilizó la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).

El equipo utilizado consta de un reactor de cuarzo en forma de U, una mufla y un detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar el consumo de H_2 debido a las reacciones de reducción.

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo con una mezcla de H_2/Ar (30% H_2 v/v) a un flujo de $25\text{ cm}^3/\text{min}$, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta llegar a 900°C . La muestra tratada fue de 0.25 g , excepto para los catalizadores SL5V y SL10V, para los cuales se pesaron 0.2 g debido a que se saturó la señal del TCD.

Durante este proceso un software registra el tiempo (s), la temperatura ($^\circ\text{C}$) y la diferencia de conductividad térmica de la mezcla (mV). En la Figura 3.1 se muestra una gráfica Señal de TDC (V) vs Temperatura ($^\circ\text{C}$) para una muestra de 19 mg de Ag_2O reactivo analítico que se usó como patrón.

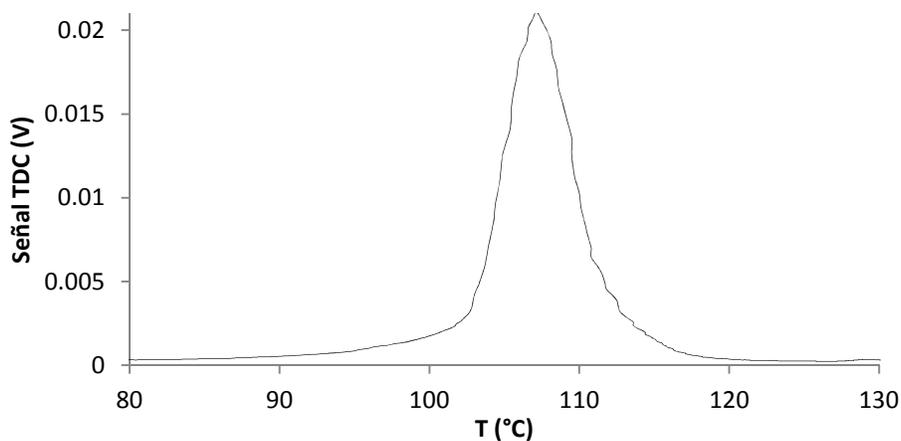


Figura 3.1 Perfil de TPR de una muestra patrón de Ag_2O .

El consumo de H₂ registrado por el TCD, se evaluó cuantitativamente por la integración de la señal correspondiente a la reducción térmica de los catalizadores y de Ag₂O que se usó como patrón. Conociendo el área bajo la curva del termograma de cada catalizador y comparándola con el área obtenida del Ag₂O, se puede calcular la cantidad de fase activa soportada en el catalizador.

3.3 Pruebas de actividad

3.3.1 Reactor intermitente

Para llevar a cabo la reacción de oxidación se utilizó un reactor intermitente (250 mL) de tres bocas. En una de ellas se coloca un termómetro para asegurar que la temperatura sea la adecuada, en la boca central se tiene un refrigerante vertical para condensar vapores, evitar la pérdida del disolvente y mantener la presión constante. La boca restante es utilizada como puerto de muestreo. El sistema cuenta con un agitador magnético y se encuentra enchaquetado y calentado por un recirculador de agua provisto de un termostato que mantiene la temperatura constante a 60 °C. En la Figura 3.2 se muestra el reactor intermitente utilizado.

Las pruebas en el reactor por lotes se realizaron a dos fases, es decir utilizando únicamente el catalizador y la mezcla reactiva. Esto se realizó para simplificar el sistema, eliminando así los problemas asociados a la transferencia de masa entre las fases líquidas. De esta manera se parte de la idea de que ya se ha llevado a cabo la extracción de los compuestos organoazufrados y estos están presentes en la fase disolvente. Por lo que en lugar de tener un sistema de tres fases (diesel – disolvente de extracción – catalizador) se tiene un sistema de dos fases (disolvente de extracción – catalizador).

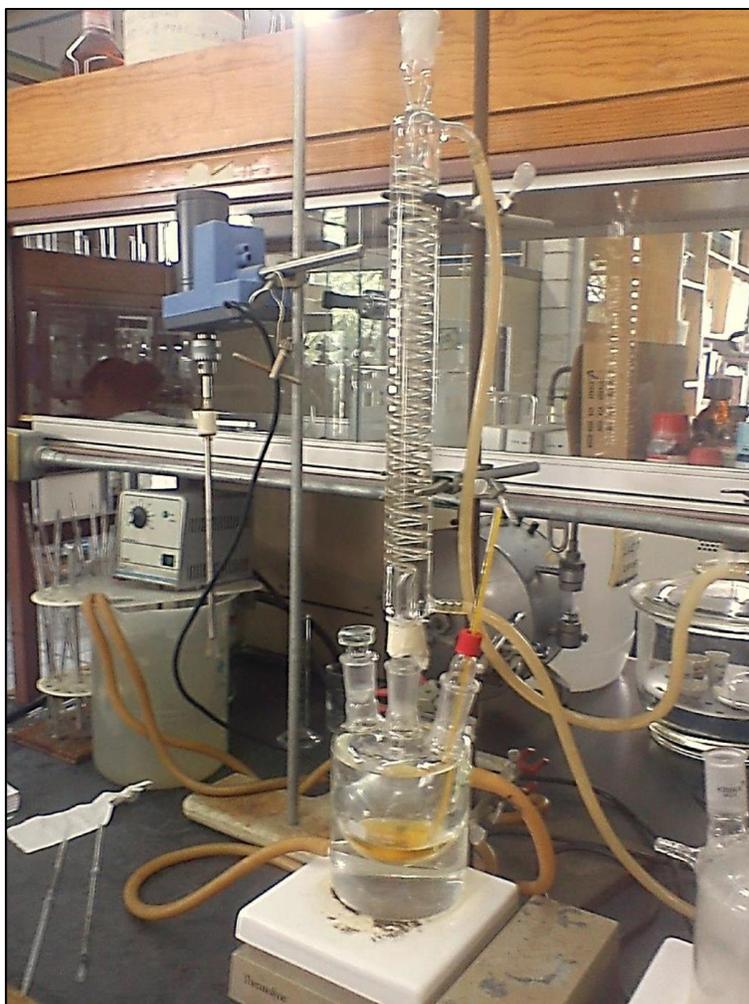


Figura 3.2 Reactor intermitente

Los compuestos organoazufrados seleccionados para evaluar la actividad en ODS son el dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil derivados en las posiciones 4 y 6 (4-MDBT y 4,6-DMDBT). La mezcla reactiva es una disolución que contiene 1g de DBT (98%), 1 g de 4-MDBT (96%) y 1g de 4,6-DMDBT (97%) en 1 L de acetonitrilo (99.9%). De esta manera se tiene un total de 609 ppm de azufre.

Para cada prueba se agregaron 100 mg de catalizador al reactor, 50 mL de mezcla reactiva (que contiene 7.365×10^{-4} moles de azufre) y 0.5 mL de H_2O_2 (30% en peso, 4.89×10^{-3} mol de O), teniendo así una relación inicial O/S de 6, con la cual se garantiza que la cantidad de

H₂O₂ no limite la reacción. Se mantuvo una agitación vigorosa para garantizar un contacto íntimo entre las fases e igualdad de condiciones.

El seguimiento del agente oxidante se realizó mediante yodometría (ver Apéndice II). Para disminuir la pérdida de H₂O₂ por descomposición térmica, se realizaron adiciones de 0.5 mL a los tiempos 15, 30 y 60 minutos de reacción.

Para seguir el avance de reacción se tomaron muestras del reactor a los tiempos 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción. El análisis cromatográfico para las pruebas de actividad se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673 y con una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm de grosor de película). Los productos de reacción y reactivos se identificaron por su tiempo de retención.

3.3.2 Reactor de flujo continuo

Los resultados obtenidos en las pruebas en el reactor intermitente permitieron elegir un catalizador, cuya actividad fue evaluada en un reactor continuo a dos y tres fases.

El sistema continuo consiste de un reactor tubular de vidrio de 29 cm de largo con un diámetro interno de 0.6 cm, enchaquetado con agua para mantener la temperatura constante a 60 °C y empacado con anillos de plástico para permitir una buena distribución del catalizador. El reactor cuenta con dos bocas centrales y una lateral, en la boca central superior se coloca un termopar para asegurar que la temperatura sea la adecuada, mientras que la boca lateral es utilizada como salida y puerto de muestreo. La alimentación se realiza desde la boca central inferior

con una o dos bombas peristálticas Cole Parmer Masterflex 7553-70 a través de 30 cm de manguera de Tygon marca Masterflex conectadas al reactor mediante una Y de plástico. En la Figura 3.3 se muestra el reactor tubular empacado utilizado.

Debido a que en el laboratorio no se permite trabajar durante la noche por cuestiones de seguridad, fue necesario detener la reacción después de 7 horas y reiniciarla al día siguiente.

3.3.2.1 Pruebas a dos fases

Para realizar las pruebas a dos fases la mezcla reactiva se preparó disolviendo 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT en 1 L de acetonitrilo destilado simulando que ya se ha llevado a cabo la extracción.

Estas pruebas se llevaron a cabo utilizando 1g de catalizador (equivalente a 1.5 mL) estableciendo un flujo de mezcla reactiva de 0.65 mL/min, con una relación O/S de 6. Bajo estas condiciones el espacio velocidad (LHSV) es de 0.43 min^{-1} ($\tau = 2.3 \text{ min}$).

El seguimiento del agente oxidante, tanto en la entrada como en la salida del reactor, se realizó mediante yodometría. Para seguir el avance de reacción se tomaron muestras de la salida del reactor. La primera muestra se tomó a los 30 minutos de reacción y posteriormente cada 60 minutos. Se llenó el inserto de un vial y se analizó en un cromatógrafo de gases.



Figura 3.3 Reactor tubular empacado

3.3.2.2 Pruebas a tres fases

Con el fin de estudiar el sistema de extracción-oxidación en serie, se realizaron pruebas a tres fases con el catalizador seleccionado en las pruebas anteriores. Esto a su vez nos permitió evaluar el tiempo de vida útil del catalizador.

Para ello se preparó un diesel modelo disolviendo 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT en 1 L de decano. Debido al alto costo de los reactivos (especialmente el 4,6-DMDBT) también se preparó un diesel modelo disolviendo 1 g de DBT en 1 L de decano reutilizado.

El procedimiento para realizar las pruebas de actividad a tres fases es semejante al de dos fases, sólo que cuando el sistema alcanzó una temperatura constante de 60°C se comenzó a alimentar, en corrientes separadas, el diesel modelo y el acetonitrilo (MeCN). En estudios previos (Cedeño et al., 2005) se determinó que la relación diesel/disolvente =1 es la óptima para lograr la máxima extracción. Por lo tanto se alimentaron 0.65 mL/min de diesel por cada 0.6 mL/min de acetonitrilo. El H₂O₂ es insoluble en decano, por lo que debe agregarse al MeCN manteniendo una relación O/S de 6. Bajo estas condiciones se tiene LHSV de 0.83 min⁻¹ ($\tau = 1.2$ min).

Para garantizar que la cantidad de oxidante en la alimentación y en la salida es constante se tomaron muestras del disolvente de extracción cada 30 minutos y fueron valorados por yodometría. El avance de reacción se siguió por análisis cromatográfico, para ello se tomaron muestras de la salida del reactor de la fase diesel y del disolvente de extracción. La primera muestra se tomó a los 30 minutos de reacción y posteriormente cada 60 minutos.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los catalizadores, además de las pruebas de actividad en un reactor por lotes y continuo.

4.1 Caracterización de catalizadores

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores tiene como objetivo aportar información no sólo sobre las características estructurales de los materiales, sino también de las características de la fase activa.

Los catalizadores utilizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR).

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX)

Con esta técnica se obtuvieron micrografías y mapeos de los catalizadores, así como un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las muestras.

En la Figura 4.1 se muestran las micrografías de un pellet del catalizador Syncat 21 con distinta resolución. En ellas se hace evidente la irregularidad de la superficie del catalizador al observarse tamaños de partícula de hasta $50\ \mu\text{m}$.

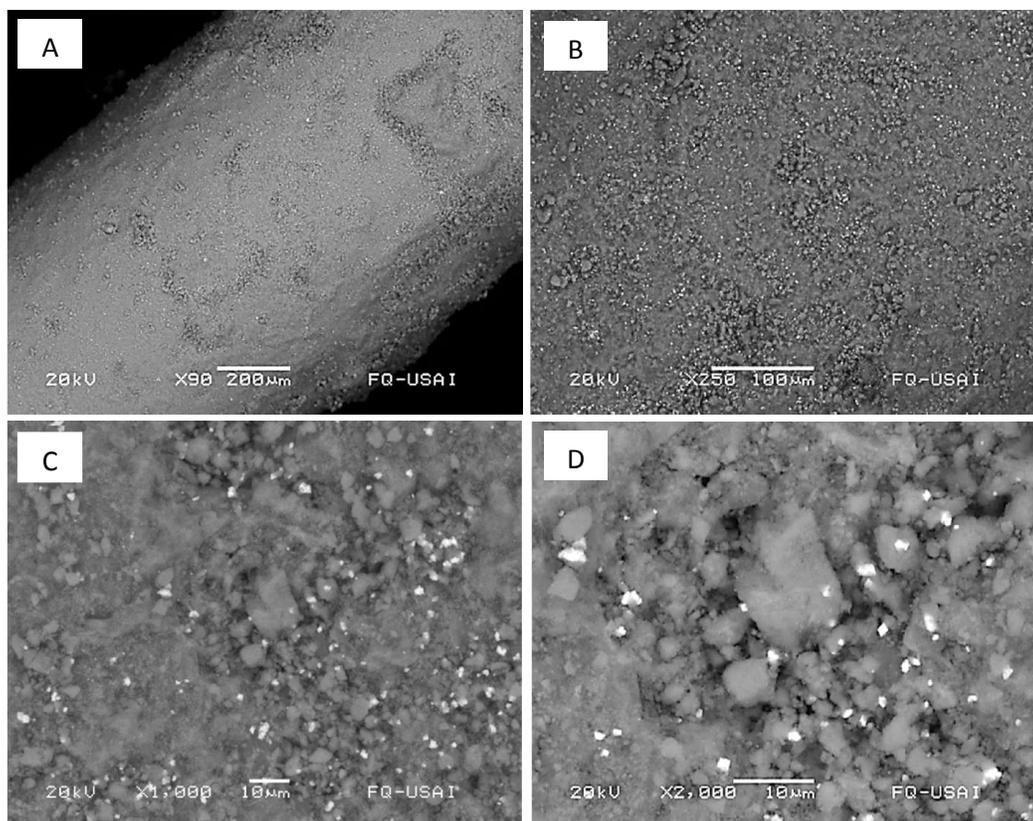


Figura 4.1 Micrografías del catalizador Syncat 21 con aumentos de 90 (A), 250 (B), 1000 (C) y 2000 veces (D).

En los resultados del análisis elemental de los catalizadores (Tabla 4.1) se reporta únicamente el contenido de Mo y V, por ser los elementos de interés.

Los catalizadores preparados en la serie de los no lixiviados presentan una disminución notable en el contenido de Mo respecto al catalizador inicial (Syncat 21). Posiblemente el permanecer en un medio

ácido ($\text{pH} < 1$) generó un reacomodo de las especies de molibdeno, por lo que éste elemento migró hacia la matriz del soporte y no puede ser analizado en su totalidad por SEM-EDX.

Tabla 4.1. Contenido elemental de los catalizadores.

| Serie | Nombre | Contenido elemental (%) | |
|---------------|----------|-------------------------|------|
| | | Mo | V |
| No lixiviados | Syncat21 | 8.2 | 0 |
| | S5VEx | 6.9 | 5.2 |
| | S5VVP | 7.5 | 4.5 |
| | S10VEx | 7.0 | 9.77 |
| Lixiviados | SLix | 7.8 | 0 |
| | SL5V | 7.3 | 3.5 |
| | SL10V | 6.9 | 8.8 |

El método de preparación tuvo un fuerte efecto en las propiedades físicas del catalizador. Así, para los catalizadores preparados por exceso de volumen, se obtuvo una destrucción del pellet hasta formar polvo, debido al prolongado tiempo de permanencia en un medio muy ácido ($\text{pH} < 1$). Por su parte, el catalizador preparado por volumen de poros conservó la forma del pellet original.

El análisis elemental de los catalizadores S5VEx y S5VVP (Figuras 4.2 y 4.3) muestran una buena distribución de los elementos sobre la superficie del soporte. Para estos catalizadores el contenido de vanadio es cercano al valor nominal (5%), por lo que estos resultados, junto con las micrografías de los catalizadores, indican una correcta preparación, ya que no se observa aglomeración de especies.

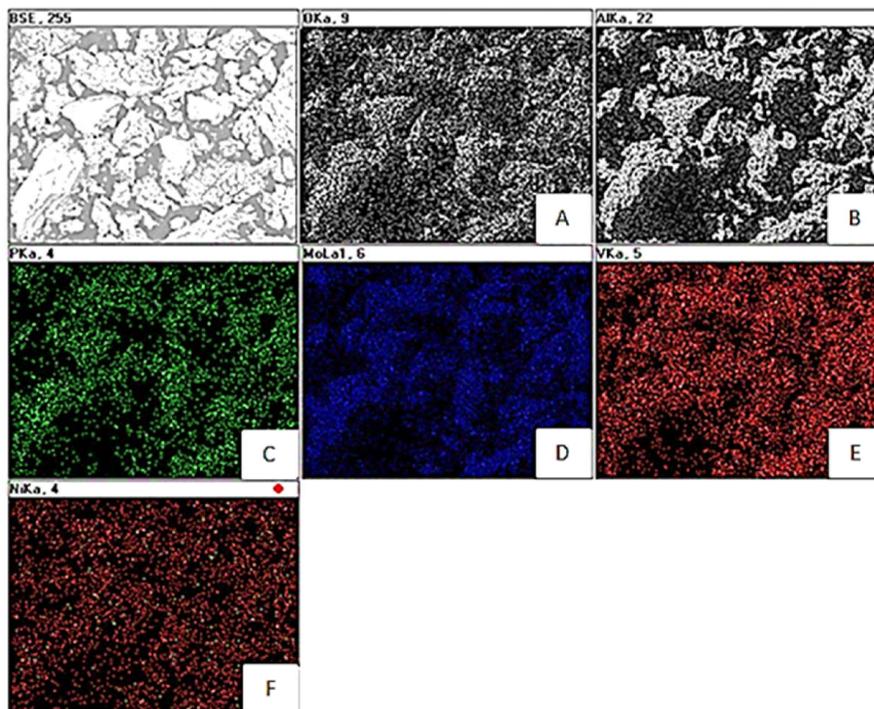


Figura 4.2 Micrografía (SEM-EDX) de S5VEx con análisis elemental de O (A), Al (B), P (C), Mo (D), V (E) y Ni (F).

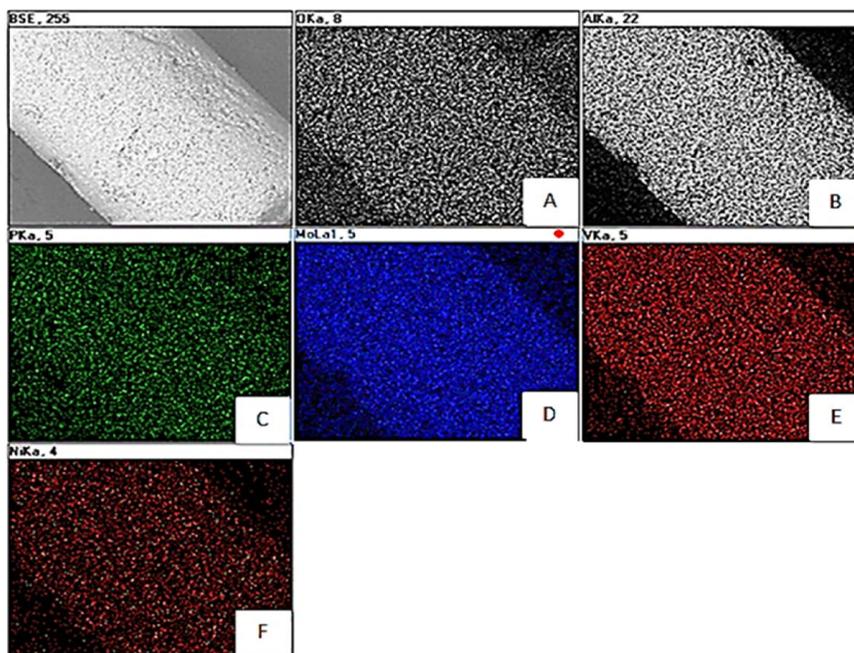


Figura 4.3 Micrografía (SEM-EDX) de S5VVP con análisis elemental de O (A), Al (B), P (C), Mo (D), V (E) y Ni (F).

Si los catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ son lavados con disolución amoniacal, se logra retirar el Mo que se encuentra débilmente anclado al soporte (Cedeño, 1999). En este caso, el catalizador tratado con disolución amoniacal (SynLix) presenta una disminución de 4.9% en el contenido de Mo con respecto al catalizador Syncat 21 (Tabla 4.1).

Los catalizadores SL5V y SL10V muestran un contenido de Mo y V menor al esperado, por lo que la carga de estos elementos será determinada mediante TPR. Sin embargo, los mapeos obtenidos (no mostrados) expresan una buena distribución de vanadio sobre el soporte, sin aglomeración, lo que sugiere una correcta preparación de los catalizadores.

Para todos los catalizadores preparados, las micrografías presentan una buena distribución elemental, independientemente del método de preparación por impregnación. Los catalizadores fueron calcinados a 500°C , temperatura por encima de la temperatura Tamman del V_2O_5 , (370°C) por lo que a esa temperatura las especies superficiales de V se vuelven muy móviles y se distribuyen fácilmente en el soporte. Las especies formadas serán las mismas independientemente del método de preparación y de los precursores utilizados (Weckhuysen y Keller, 2003), sin embargo sí influye en la cantidad de óxido metálico que se puede depositar sin que se formen cristales de V_2O_5 (Jatib, 2007).

La Figura 4.4 muestra los espectros EDX de seis catalizadores. Los elementos detectados son O, Al, Ni, Mo, P y V. Se observa el alto contenido de Al y O (soporte), así como el aumento del pico correspondiente al V al ir incrementando la carga. El pico atribuido al Mo tiene una intensidad casi constante para todos los catalizadores, lo que sugiere que no disminuyó apreciablemente el contenido de Mo al realizar

los lavados con disolución amoniacal. No se muestra el espectro del catalizador S5VVP, pero el perfil obtenido es semejante al del catalizador S5VEx.

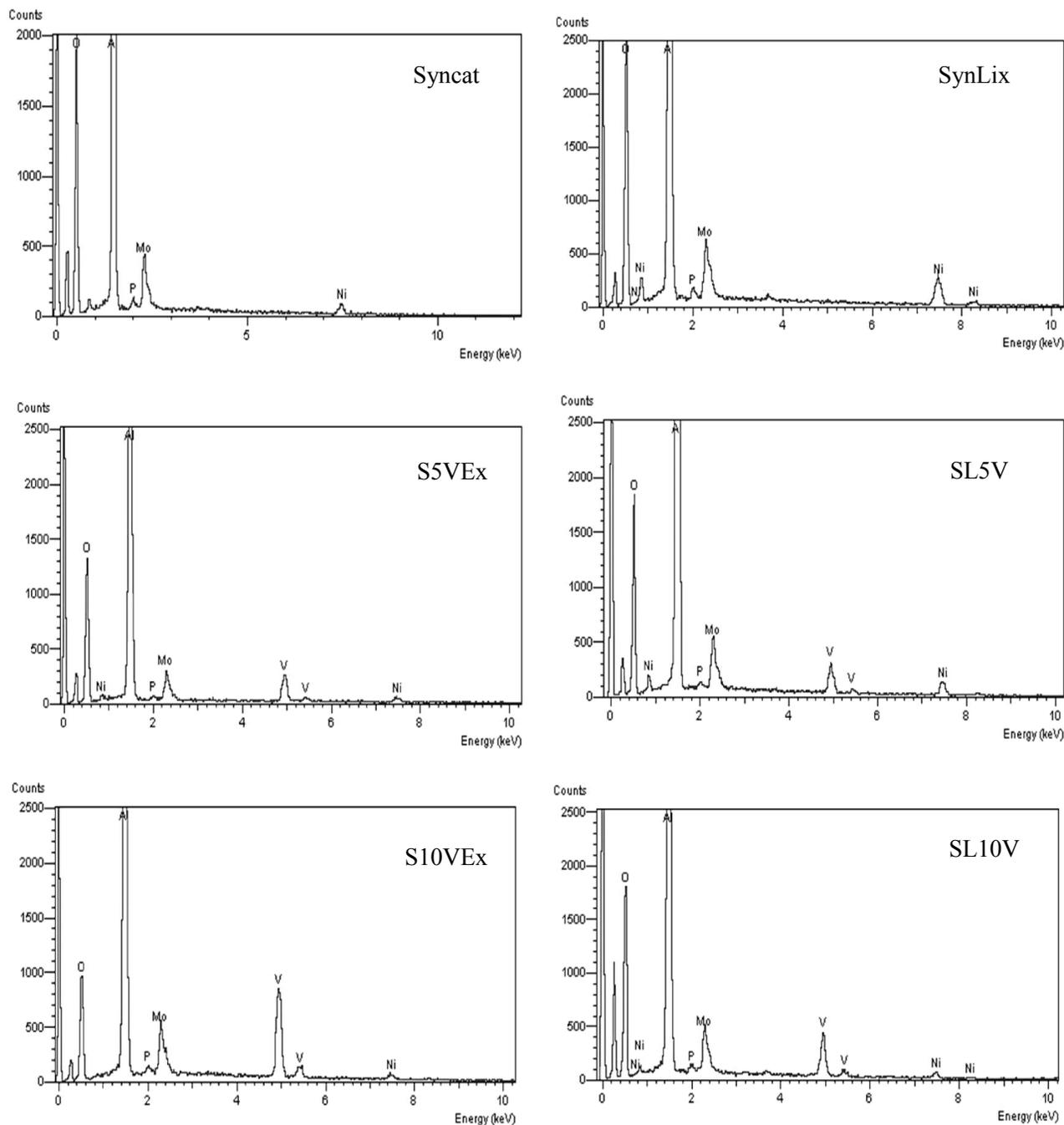


Figura 4.4 Espectros EDX de los catalizadores preparados.

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) con el fin de determinar el tipo de especies de Mo y V presentes en el catalizador. Los termogramas obtenidos (Figura 4.5) presentan dos zonas de reducción principales.

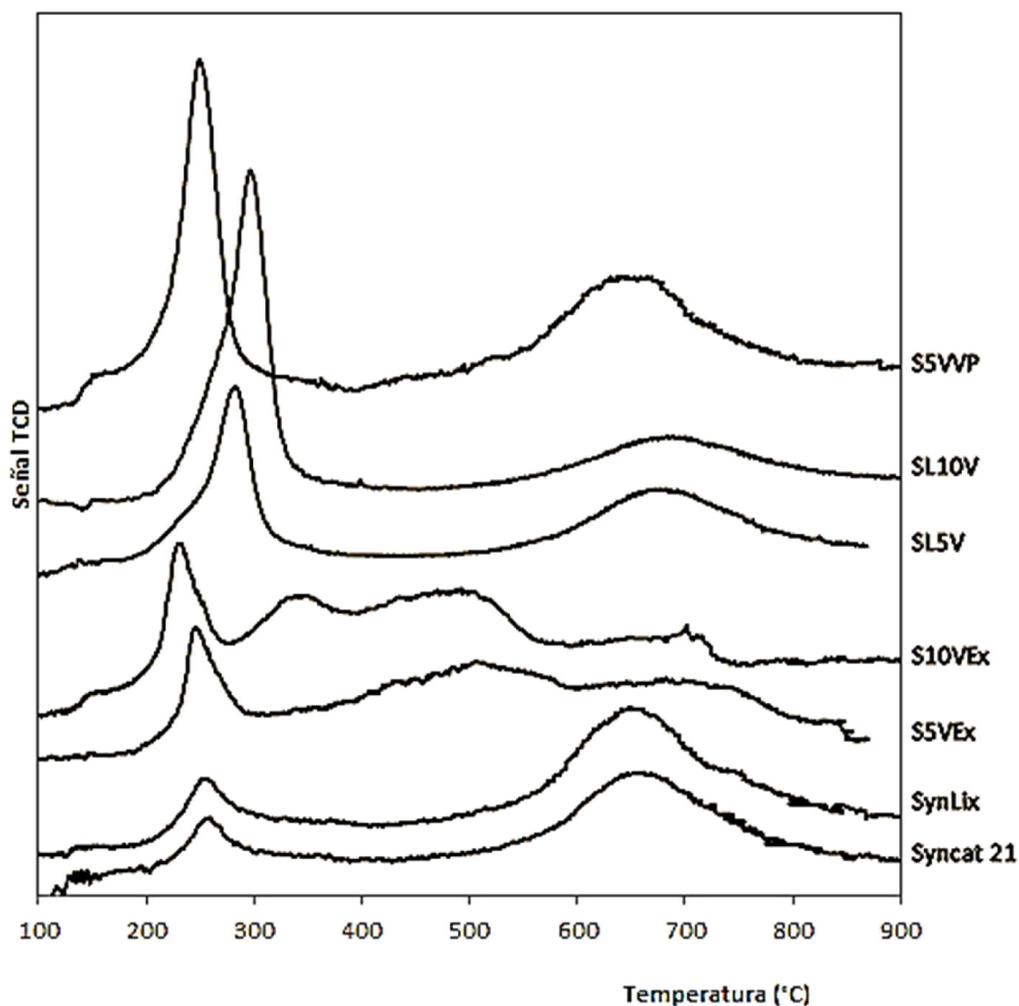


Figura 4.5 Perfiles de TPR de todos los catalizadores.

Para los catalizadores Syncat 21 y SynLix, la zona de reducción de baja temperatura, que va desde aproximadamente 200°C hasta 330°C, se atribuye a la reducción parcial de especies de $\text{Mo}^{6+}(\text{oh})$ a $\text{Mo}^{4+}(\text{oh})$, que interactúan débilmente con la alúmina, por ejemplo; estructuras

poliméricas de Mo octaédrico altamente dispersas (López y López, 2000) y en multicapas (Cedeño, 1999).

La segunda zona de alta temperatura, que comienza aproximadamente desde 450°C hasta los 850°C, presenta un pico de reducción simétrico que se atribuye a dos contribuciones. Una de ellas es la reducción de Mo⁴⁺ (oct) a Mo⁰, y la otra a la reducción parcial de especies en coordinación tetraédrica, Mo⁶⁺ (th) a Mo⁴⁺ (th) que interactúan fuertemente con la alúmina (López et al., 1988 en Cedeño, 1999).

Si los catalizadores se lavan con disoluciones amoniacaes, se elimina el primer pico, la zona intermedia y el segundo pico se desplaza (López et al., 1988 en Cedeño, 1999). Sin embargo, el catalizador SynLix no muestra disminución del primer pico, y se observa un ligero aumento en el tamaño del pico de alta temperatura. Esto es atribuido a una redistribución parcial de Mo (López y López, 2000).

Cuando los catalizadores son impregnados con V se origina un aumento sustancial en el pico de reducción a baja temperatura. Esto se atribuye al traslape de reducción de Mo y a la reducción de V⁵⁺ a V³⁺, especies fácilmente reducibles que se encuentran altamente dispersas y que interactúan débilmente con el soporte (Riutenbeek et al., 2000; Klose et al., 2007; Cedeño-Caero, et al., 2008).

Los catalizadores S5Vex y S10Vex muestran una disminución en la intensidad del pico de alta temperatura y se observan varios hombros en la zona intermedia. Posiblemente se deba a contribuciones de especies de Mo y V de tipo polimérico y cristales de V₂O₅ (Roozeboom et al., 1980), además a especies de Ni, ocasionado por el reacomodo de las especies al estar en medio ácido durante la preparación.

López y López (2000) realizaron TPR a catalizadores NiMo/Al₂O₃ preparados por impregnación húmeda, obteniendo que la presencia de Ni origina la aparición de un hombro en la región intermedia, además de ensanchar ligeramente el pico de reducción a alta temperatura. Esta característica de los perfiles de TPR complica su interpretación, debido a que diversas especies de Ni están involucradas en las distintas zonas de reducción.

La integración de la señal obtenida en cada termograma permitió conocer el contenido de Mo y V de cada catalizador, obteniendo valores cercanos al nominal, lo que indica una correcta preparación de los mismos.

4.2 Pruebas de actividad

Bajo las condiciones de reacción antes descritas, los compuestos dibenzotiofénicos se oxidan directamente a la sulfona correspondiente. No se detectaron sulfóxidos como productos de reacción.

Los productos de reacción fueron identificados por su tiempo de retención. En la Figura 4.6 se muestra un cromatograma correspondiente a la reacción de oxidación de compuestos dibenzotiofénicos (DBTs).

4.2.1 Reactor intermitente

La producción de sulfonas de DBTs se define como la fracción de sulfona DBTs (presente en el disolvente de extracción) con respecto a la concentración inicial de DBTs. Por otro lado, la conversión (X_a) se calculó usando la concentración inicial (C_0) y la concentración después de t

minutos de reacción (C_t) de acuerdo con la ecuación: $X_a = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}$, asumiendo que el volumen de la mezcla de reacción permanece constante.

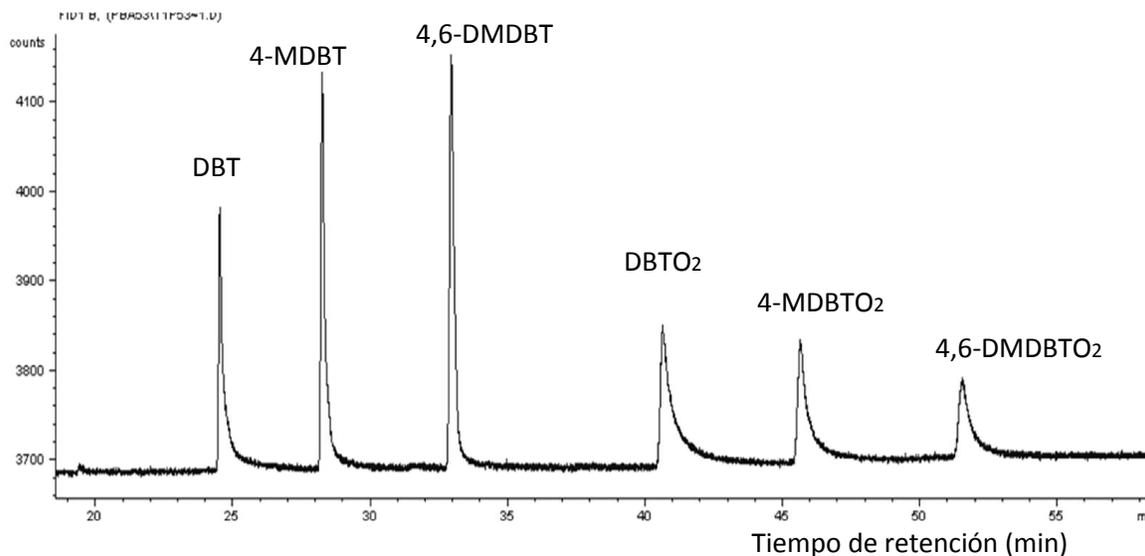


Figura 4.6 Cromatograma de la reacción de DBTs.

Todas las pruebas de actividad se reportan a los 60 minutos de reacción, en base a la conversión de DBTs y producción de sulfonas. Las pruebas de actividad en reactor intermitente se presentan de acuerdo a la serie de catalizadores preparados: no lixiviados y lixiviados.

4.2.1.1 Catalizadores no lixiviados

La Figura 4.7 muestra el perfil de conversión de los dibenzotiofenos en función del tiempo al utilizar el catalizador S5VVP. Se puede observar que al inicio de la reacción hay una rápida conversión de DBTs, y

conforme transcurre la reacción la rapidez disminuye hasta permanecer constante.

Bajo las condiciones de reacción, el DBT es el compuesto más reactivo, mientras que el más refractario es el 4,6-DMDBT, igual que en HDS. Estas diferencias en la tendencia de actividad pueden ser explicadas por el impedimento estérico ocasionado por los sustituyentes metilo sobre el átomo de azufre (Wang et al., 2003; Cedeño et al., 2005) que impiden la formación de intermedios de reacción antes de la oxidación (Pawelec et al., 2010). Al final de la reacción se obtuvieron conversiones de 87, 85 y 81% de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

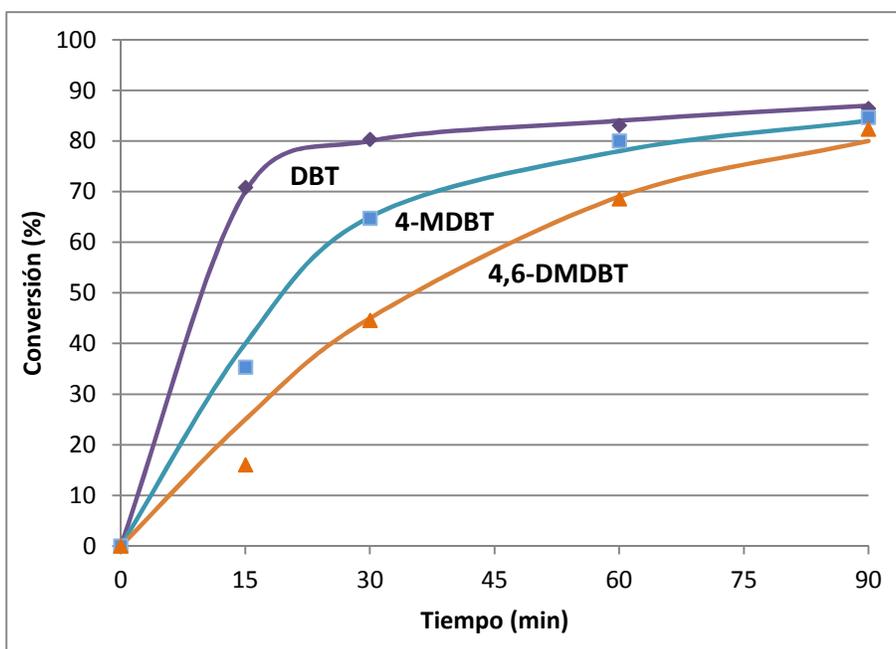


Figura 4.7 Conversión de DBTs con el catalizador S5VVP a 60°C y presión atmosférica..

La producción de sulfona a los 60 minutos de reacción (Figura 4.8) está expresada en porcentaje. El catalizador S5VVP tiene la mayor conversión de DBT y es el más activo de esta serie, a los 90 minutos de reacción la producción alcanzada es de 88% DBTO₂, 85% 4-MDBTO₂ y

80% 4,6-DMDBTO₂. Esto se debe posiblemente a que el método de preparación utilizado (impregnación por volumen de poros) permite una mejor distribución de especies de vanadio en el soporte del catalizador.

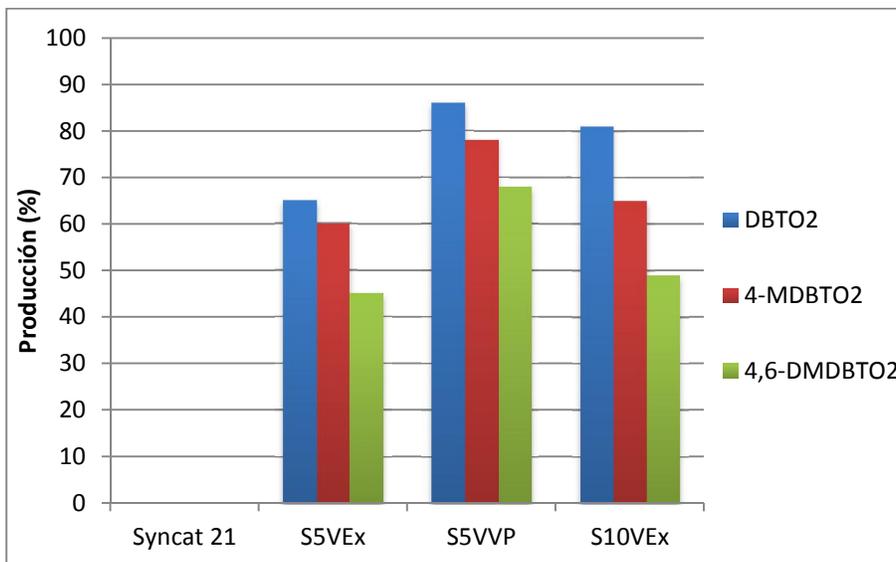


Figura 4.8 Producción de sulfona de los catalizadores no lixiviados después de 60 minutos de reacción a 60°C y presión atmosférica.

Tal parece que el reacomodo de las especies en los catalizadores S5VEx y S10VEx tuvo un fuerte efecto en la actividad del catalizador. El catalizador S5VEx tiene una producción de sulfona 20% menor que el catalizador S5VVP, a pesar de tener la misma carga de vanadio. Es posible que la formación de especies poliméricas o másicas de V perjudique la actividad catalítica.

Cedeño-Caero et al., (2008) proponen una posible explicación de esta diferencia de actividad, y es que el tiempo de calcinación durante la preparación del catalizador fue el mismo para ambos catalizadores, y podría no haber sido suficiente para lograr la misma distribución de las especies de vanadio, dado que el precursor de vanadio usado se redujo después de la disolución en ácido oxálico y, posteriormente, se vuelve a oxidar a V₂O₅ durante la calcinación. De hecho, existen diferencias en la

coloración de los catalizadores. El S5VVP tiene un tono amarillo, indicando la presencia de V_2O_5 , mientras que S5VEx tiene un tono amarillo menos intenso, con algunos tonos verdosos que se atribuyen a la presencia de V^{3+} .

Por otra parte, al aumentar la carga de V en el catalizador se favorece la actividad catalítica. En este sentido, S10VEx presenta un aumento de aproximadamente el 15% en la actividad catalítica respecto a S5VEx. Esto se debe a que el contenido de V se acerca más a la formación de monocapa. Para formulaciones de catalizadores de óxidos de V, una monocapa teórica de V_2O_5 sobre diferentes soportes se obtiene con un contenido de 0.1% en peso de V_2O_5 por m^2 de soporte (Haber et al., 1995 en Navarro-Amador et al., 2006). Para la alúmina con $188 m^2/g$, la monocapa teórica corresponde a 10.5% de V (Álvarez-Amparán y Cedeño-Caero, 2012), lo que correspondería a un escenario donde se tengan especies de óxidos dispersos y poliméricos (Jatib, 2007).

El catalizador Syncat 21 no presentó actividad catalítica a pesar de contener Mo, que ha demostrado actividad en ODS. Este resultado es similar al obtenido por Wang et al., (2003), quienes realizaron pruebas de ODS con catalizadores de Mo (16% peso), NiMo y CoMo soportados en alúmina. Sus resultados muestran que la introducción de Co y Ni en catalizadores de MoO_3/Al_2O_3 conduce a una disminución notable en la actividad de oxidación. Ellos sostienen que en un catalizador MoO_3/Al_2O_3 el molibdeno interactúa con el grupo hidroxilo sobre la superficie de la alúmina, participando coordinadamente con los sitios insaturados Al^{3+} , lo que resulta en la polarización del enlace Mo-O. Por su parte, en un catalizador MoO_3/Al_2O_3 promovido con Co, los iones de cobalto interactúan fuertemente con la red tipo espinela de la alúmina y ocupan sitios octaédricos o tetraédricos justo debajo de la superficie de ésta.

Por lo tanto, infieren que debido a la ocupación de los sitios insaturados Al^{3+} con Co o Ni, se inhibió la polarización del enlace Mo-O y la electrofilia entre el oxígeno y el peróxido disminuye para los catalizadores Co(Ni)Mo en comparación con el catalizador de Mo, lo que resulta en una disminución significativa en la actividad de oxidación.

4.2.1.2 Catalizadores lixiviados

El perfil de conversión de los compuestos de azufre (Figura 4.9), al utilizar el catalizador SL10V muestra que, al igual que en los catalizadores anteriores, el DBT es el compuesto más activo, obteniendo una gran conversión en los primeros minutos de la reacción, que disminuye a medida que avanza la reacción hasta alcanzar el equilibrio. El orden de reactividad es el mismo que se obtuvo en las pruebas anteriores, $DBT > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$, por las razones explicadas previamente.

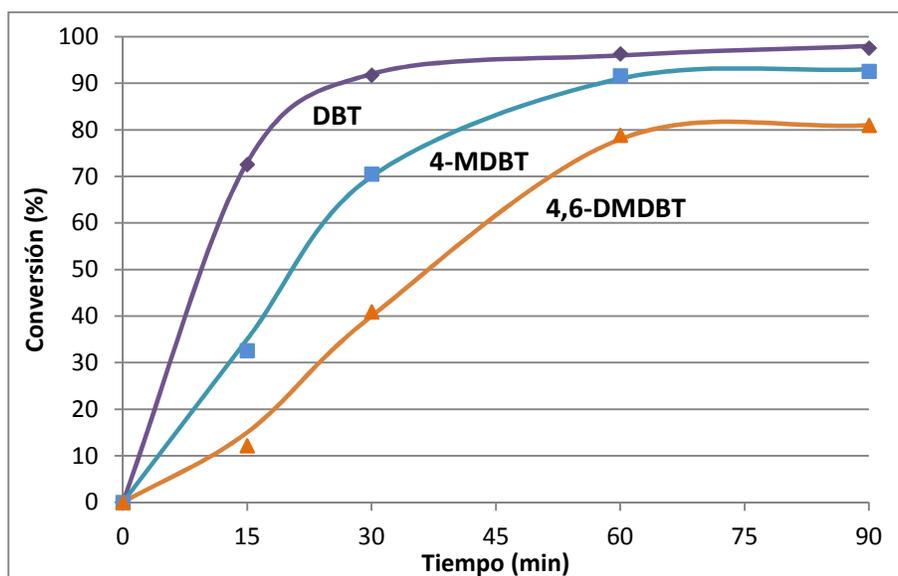


Figura 4.9 Conversión de DBTs con el catalizador SL10V a 60°C y presión atmosférica.

En la Figura 4.10 se muestra la producción de sulfonas para los catalizadores de esta serie. Se observa que el catalizador más activo es el SL10V, obteniendo 96% de DBTO₂, 89% de 4-MDBTO₂ y 80% de 4,6-DMDBTO₂.

Al aumentar la carga depositada de V, de 5 a 10% en peso, se favorece la actividad catalítica en aproximadamente 10%. Esto se debe al acercamiento a la formación de monocapa, que permite una alta dispersión de especies de vanadio.

Al igual que con el catalizador Syncat 21, el catalizador sometido a lavados con disolución amoniacal (SynLix) no presentó actividad catalítica.

Las diferencias de reactividad discutidas anteriormente, pueden ser también atribuidas a la facilidad con que el catalizador descompone el H₂O₂ para formar oxígeno activado, el cual acelera la formación a sulfóxidos y posteriormente sulfonas (Cedeño-Caero et al., 2005). Por lo que se evaluó la cantidad de H₂O₂ en el sistema de reacción mediante valoraciones yodométricas.

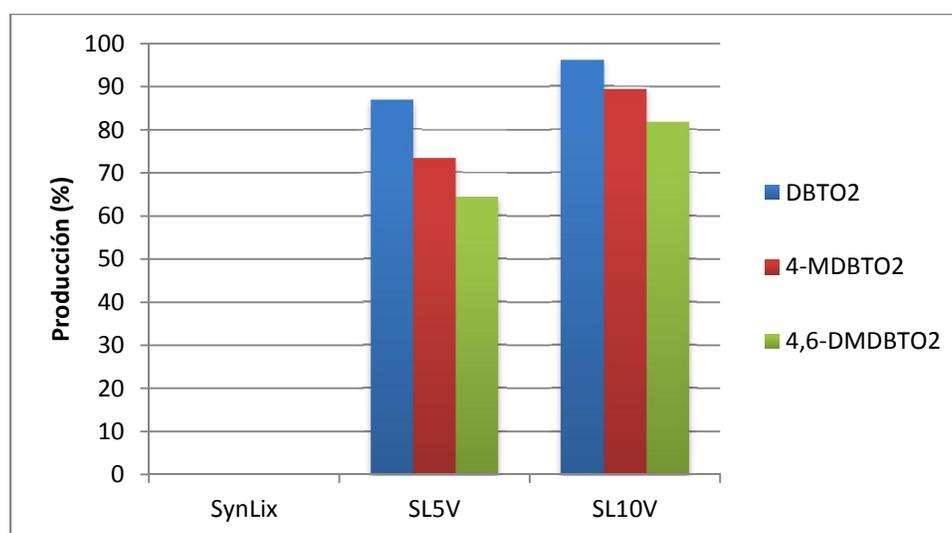


Figura 4.10 Producción de sulfona de los catalizadores lixiviados después de 60 minutos de reacción a 60°C y presión atmosférica.

Los perfiles de la relación O/S para todos los catalizadores activos (Figura 4.11) se obtuvieron calculando la cantidad de H_2O_2 disponible en el sistema a partir de los resultados de yodometría.

Se muestra que la descomposición de H_2O_2 se ve favorecida con los catalizadores lixiviados, que a diferencia de los otros, logran descomponer casi todo el oxidante aún al realizar adiciones. Los perfiles de los catalizadores no lixiviados van aumentando conforme avanza la reacción, esto implica que no hay mucha descomposición de H_2O_2 , por lo que al hacer la adición del mismo se aumenta la relación O/S. Con la presencia del catalizador la descomposición de oxidante se da en el siguiente orden: SL10V > SL5V > S5VVP > S10VEx > S5VEx, que concuerda con los resultados de producción de sulfona.

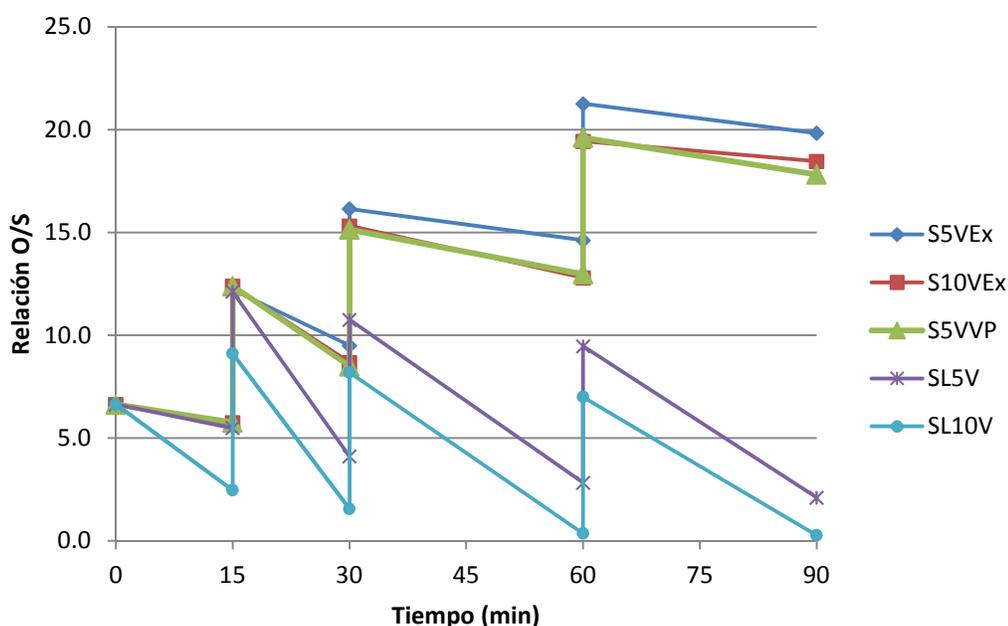


Figura 4.11 Relación O/S del sistema de reacción con distintos catalizadores. Resultados obtenidos por yodometría.

4.2.2 Reactor continuo

El catalizador S5VEx fue utilizado al inicio de las pruebas en el reactor continuo, sin embargo debido a que se encuentra en forma de polvo se dificulta la operación del reactor, ya que el catalizador no permanece fijo y es arrastrado por el líquido hacia afuera del reactor.

Es por esto que el catalizador seleccionado para las pruebas en el reactor continuo fue el SL5V, ya que se encuentra en forma de pellets lo cual facilita la operación al no ser arrastrado por el fluido.

4.2.2.1 Pruebas a dos fases

En la Figura 4.12 se muestran los perfiles de producción de sulfonas de los DBTs en función del tiempo de operación. Se aprecia que el orden de reactividad es la misma que la obtenida en las pruebas en el reactor intermitente. El DBT es el compuesto más activo, logrando una producción a su respectiva sulfona de aproximadamente 75%; mientras que el más refractario es el 4,6-DMDBT obteniendo apenas cerca de 45% de sulfona.

Es importante destacar que en las primeras 3 horas de reacción el sistema no alcanzó el estado estacionario, debido principalmente a la variación del flujo de alimentación al seleccionar el mínimo posible para obtener el mayor tiempo de residencia, y por lo tanto la conversión más alta.

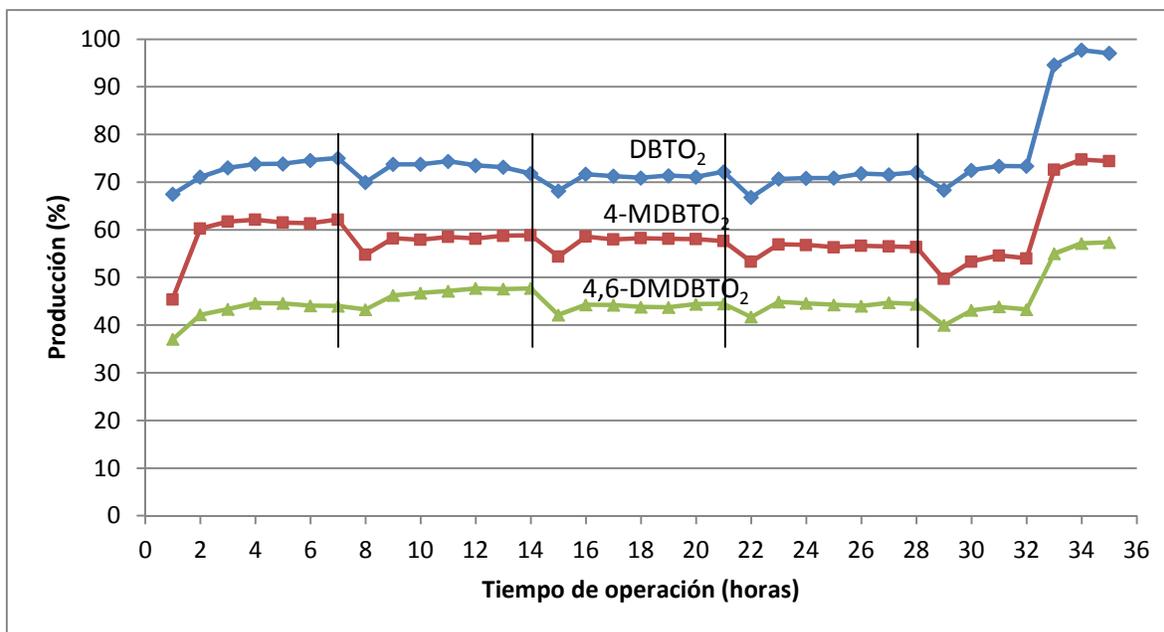


Figura 4.12 Producción de sulfona del catalizador SL5V a dos fases. Las líneas verticales indican el paro de la reacción anterior y el inicio de una nueva.

Una vez establecido el flujo mínimo de alimentación fue más fácil alcanzar el estado estacionario. En la Figura 4.12, específicamente a partir de la segunda prueba (7-14 horas de operación), se aprecia que al momento de tomar la primera muestra (30 minutos) el sistema se encuentra en estado transitorio, debido a que la mezcla reactiva debe desplazar el aire contenido en el reactor, el cual afecta el contacto entre el líquido y el catalizador. Después de desplazar el aire del reactor, el sistema comienza a operar en estado estacionario, lo que se puede observar a partir de la segunda toma de muestra (60 minutos).

En la quinta prueba (28-35 horas de operación) se estudió un caso ideal en el que se tuvieran dos reactores continuos en serie, con el objetivo de conocer la cantidad de sulfona producida al final del sistema con el doble del tiempo de residencia ($\tau=4.6$ min). Para ello, se comenzó a alimentar el líquido recolectado de la salida del reactor durante las primeras cuatro horas de operación, por lo que las muestras

tomadas a las 5, 6 y 7 horas corresponden a las nuevas condiciones de operación. Los resultados muestran que la conversión aumentó de 73 a 97% para DBT, 54 a 75% de 4-MDBT y de 43 a 57% para el 4,6-DMDBT.

Esta conversión puede verse limitada debido a la cantidad de agua presente en la mezcla reactiva, debido a que las sulfonas son altamente solubles en acetonitrilo y parcialmente solubles en agua. La presencia de agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente afectando la producción de los DBTs (Becerra-Hernández et al., 2005).

4.2.2.1 Pruebas a tres fases

Las pruebas a tres fases fueron realizadas utilizando dos tipos de diesel modelo, uno de ellos compuesto de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disueltos en acetonitrilo, y el otro únicamente DBT en acetonitrilo. Se utilizó acetonitrilo destilado como disolvente de extracción.

La remoción total, se define como la fracción de compuestos organoazufrados (dibenzotiofenos, DBTs) removidos del combustible, la extracción como la fracción de DBTs extraídos a la fase acetonitrilo que no reaccionaron, y la producción de sulfonas indica la fracción de productos de oxidación obtenidos durante la reacción, cada uno de ellos con respecto a la cantidad inicial del compuesto organoazufrado.

Un sistema de ODS a tres fases puede verse como un sistema consecutivo de la siguiente forma:



Los perfiles obtenidos de remoción total (Figura 4.13) muestran que en la primera prueba (0-6.5 horas) se logra remover hasta 94% de

DBT, 82% de 4-MDBT y 65% de 4,6-DMDBT una vez que el sistema alcanza el estado estacionario. Dicha remoción disminuye a medida que se incrementa el tiempo de operación. Esto se debe a que la remoción total representa dos contribuciones: la extracción de estos compuestos a la fase acetonitrilo y la formación de las sulfonas correspondientes (Cedeño-Caero et al., 2005). Por lo tanto, si la producción de sulfonas disminuye, también lo hará la remoción total.

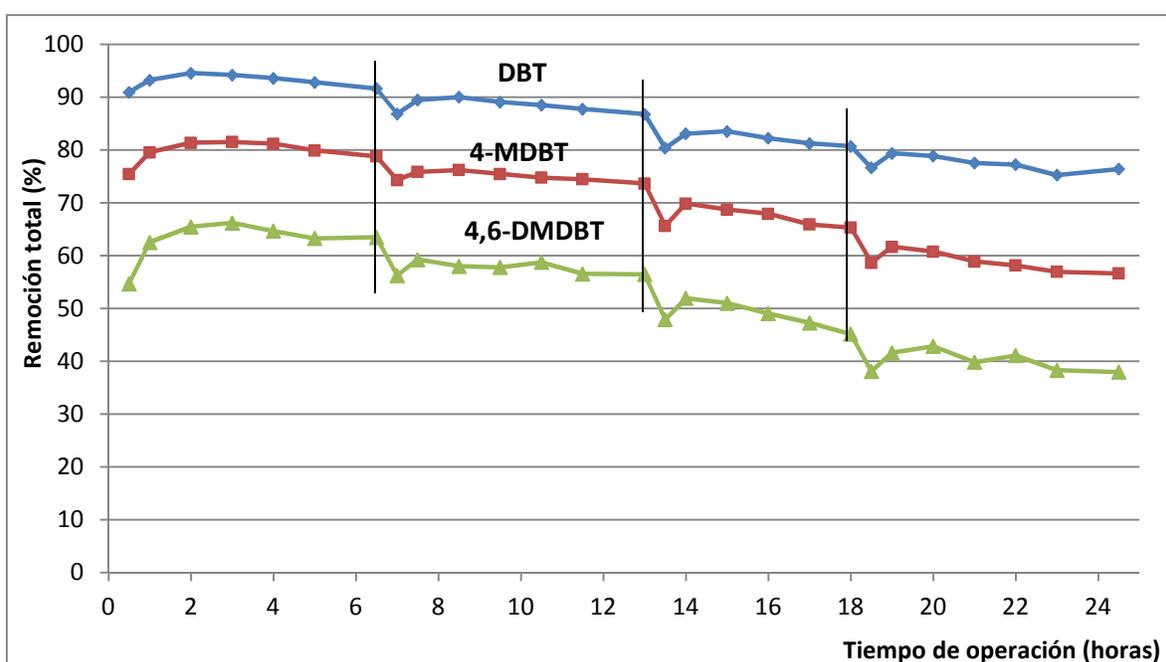


Figura 4.13 Remoción total de DBTs utilizando MeCN destilado como disolvente de extracción. Las líneas verticales indican el paro de la reacción anterior y el inicio de una nueva.

La producción de sulfonas se muestra en la Figura 4.14, en ella se observa una producción máxima de DBT de 67%, 53% de 4-MDBT y 37% de 4,6-DMDBT, que disminuye a medida que aumenta el tiempo de operación, debido a la desactivación del catalizador.

Al comparar la producción de sulfonas obtenida (Figura 4.14) con la obtenida a dos fases (Figura 4.12) se nota una clara disminución, esto se debe a la diferencia en el tiempo de residencia, que es mayor cuando se realiza a dos fases.

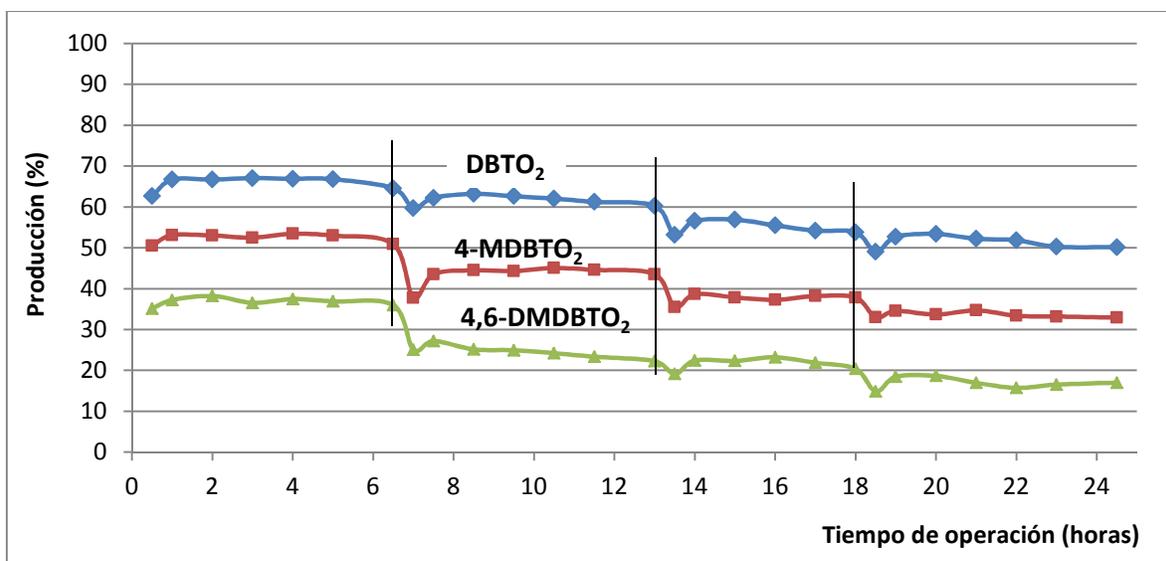


Figura 4.14 Producción de sulfona a tres fases con el catalizador SL5V. Las líneas verticales indican el paro de la reacción anterior y el inicio de una nueva.

Para las siguientes pruebas se decidió utilizar solo DBT debido al alto costo de los otros organoazufrados. Los perfiles de remoción total, producción y extracción se muestran en la Figura 4.15.

Se observa que la remoción disminuye conforme aumenta el tiempo de operación, hasta cerca de 22 horas, a partir de ese momento permanece más o menos constante hasta llegar a 46 horas de operación. La producción siempre va en descenso debido a la desactivación del catalizador.

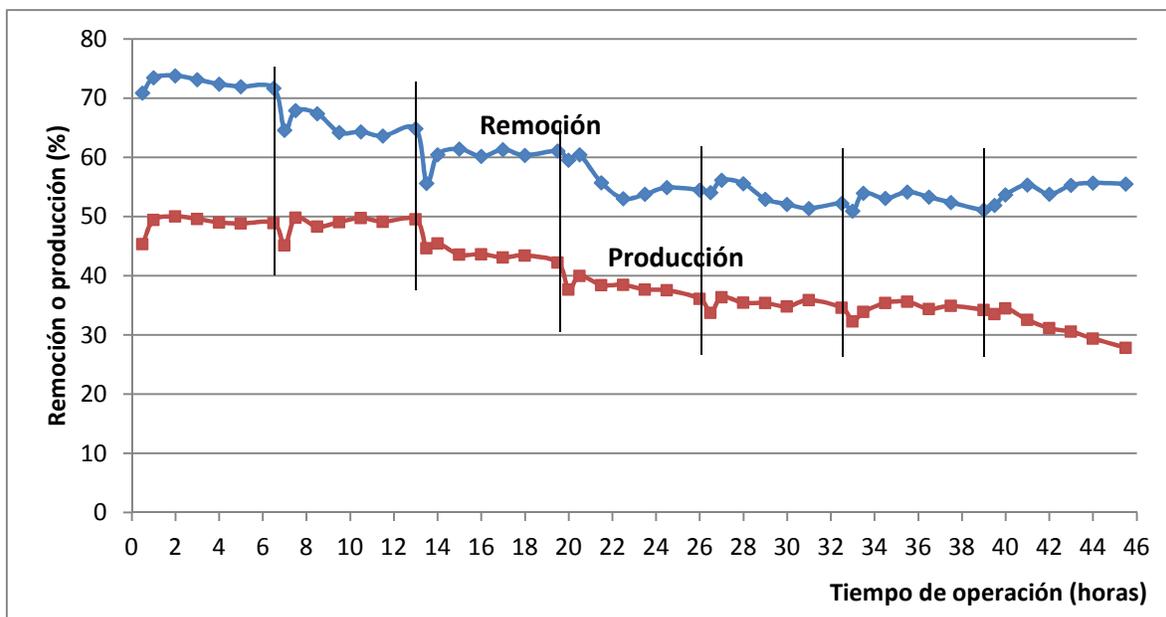


Figura 4.15 Perfiles de remoción total y producción. Las líneas verticales indican el paro de la reacción anterior y el inicio de una nueva.

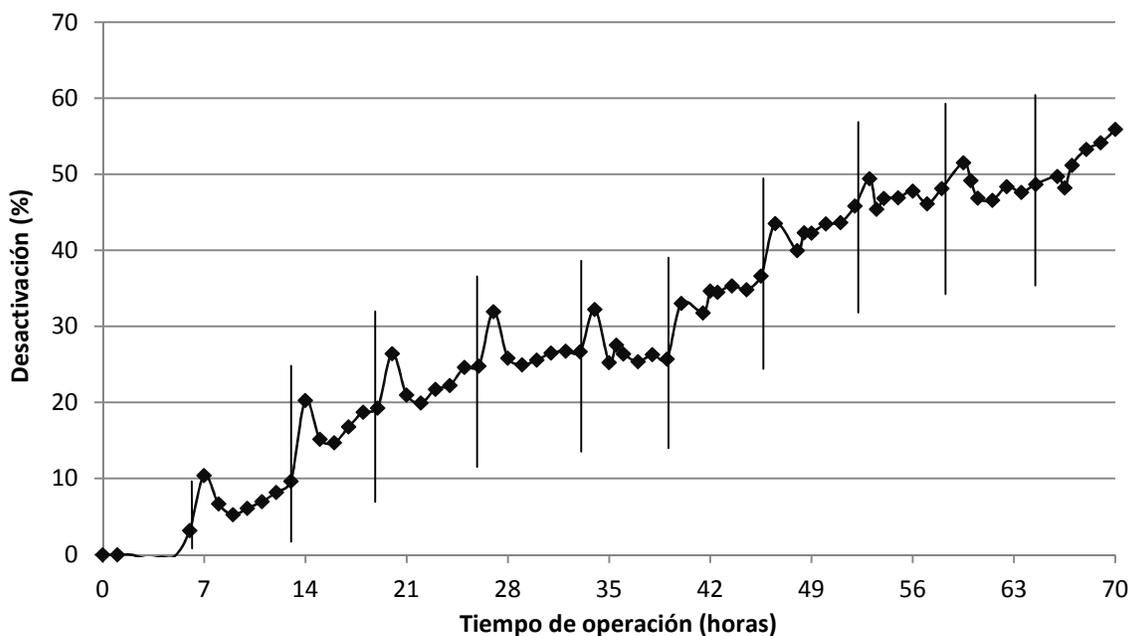


Figura 4.16 Desactivación del catalizador SL5V durante las pruebas a tres fases. Las líneas verticales indican el paro de la reacción anterior y el inicio de una nueva.

De acuerdo con los resultados la mayor desactivación del catalizador ocurre durante las pruebas a tres fases. La Figura 4.16 muestra la desactivación del catalizador con respecto a las pruebas a dos fases, en donde la actividad del catalizador era constante. En dicha figura se muestra que el catalizador se desactiva el 55% en aproximadamente 70 horas de uso. La desactivación es ocasionada por lixiviación del metal o a la adsorción de sulfonas en el catalizador las cuales bloquean los poros, impidiendo que los reactivos lleguen al sitio activo (Chica et al., 2006). La lixiviación de vanadio es evidente debido a que al final de las pruebas el catalizador perdió su coloración amarilla, aunque es necesario corroborarlo con un análisis SEM para conocer el grado de lixiviación. Se descarta la idea de desactivación por envenenamiento, ya que no se detectaron impurezas en los análisis cromatográficos.

CONCLUSIONES

La incorporación de vanadio al catalizador Syncat 21 sirve como referencia para la utilización en ODS de catalizadores gastados en los procesos de hidrotratamiento.

El catalizador comercial NiMoP/Al₂O₃ no mostró actividad en ODS, sin embargo al incorporar vanadio se benefició la oxidación de los compuestos organoazufrados del diesel modelo. Aunque la actividad se atribuye al vanadio, el catalizador Syncat 21 tuvo la función de soporte ofreciendo una buena resistencia física.

Al realizar lavados con disolución amoniacal al catalizador Syncat no se observó un cambio en la actividad catalítica en ODS.

La actividad catalítica está determinada por el contenido de vanadio del catalizador, así como del método de preparación. Un mayor contenido de vanadio aumenta la producción de sulfonas debido al acercamiento en la formación de la monocapa, en la que existe una amplia distribución de las especies de vanadio sobre la superficie de la alúmina. Con el método de impregnación por volumen de poros se obtiene la mayor producción de sulfona que al preparar por exceso de volumen.

Durante las pruebas realizadas en el reactor empacado se logró controlar el flujo, la temperatura y la concentración de oxidante en la alimentación, por lo que se considera que el sistema fue operado en estado estacionario.

De los resultados obtenidos durante las pruebas con dos reactores continuos en serie se puede proponer que la producción de sulfonas se incrementa mediante un aumento en el tiempo de residencia, con la cual se obtiene una mayor remoción de azufre y así obtener diesel de ultra bajo azufre.

La desactivación del catalizador puede deberse a la presencia de agua, producto de la descomposición del H_2O_2 , a la adsorción de sulfonas sobre la superficie del soporte, así como la lixiviación de especies de vanadio.

Referencias

- Absi-Halabi M., A. Stanislaus y D.L. Trimm (1991). Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*, 72, 193-215.
- Aida, T. (1995). *Catalysts & Catalysis*, 37(3), 243.
- Alonso, F., S. Ramírez, J. Ancheyta y M. Mavil (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24 (2), 55-69.
- Álvarez, M.A. (2012). Desulfuración oxidativa de benzotiofenos con hidroperóxido de cumeno. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. México, D.F.
- Álvarez-Amparán, M. A. y L. Cedeño-Caero (2012). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con $\text{VO}_x/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(3), 431-438.
- American Petroleum Institute (2011). Robust summary of information on crude oil.
- Babich, I.V. y J.A. Moulijn (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Becerra-Hernández, J. S., H. Gómez-Bernal, J. F. Navarro-Amador y L. Cedeño-Caero (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de V_2O_5 . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 301-310.

-
- Blumberg, K.O., M.P. Walsh y C. Pera (2003). Low sulfur gasoline and diesel, the key to lower vehicle emissions. *The International Council on Clean Transportation*, 66 pp.
- Cedeño, L., E. Hernández, F. Pedraza y F. Murrieta (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today*, 107–108, 564–569.
- Carballo, L.M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. U. Nacional de Colombia, Bogotá.
- Carrales, M. Jr. y R. W. Martin (1975). Sulfur content of crude oils. [Washington] U.S. Bureau of Mines. < <http://www.blm.gov>> Acceso 18 de diciembre del 2013.
- Cedeño, L. (1999). Estudio de óxidos mixtos alúmina-titania como soportes como catalizadores de HDT. Tesis de Doctorado. Facultad de Química, UNAM. México D.F.
- Cedeño-Caero, L., E. Martínez-Abarca, M. Gómez-Díaz y F. Pedraza-Archila (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4, 241-252.
- Cedeño-Caero, L., H. Gomez-Bernal, A. Fraustro-Cuevas, H. D. Guerra-Gomez y R. Cuevas-Garcia (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today* 133–135, 244–254.
- CEPAL, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (2012). Análisis de la reducción del azufre en el combustible diesel en el

-
- Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua. < <http://www.eclac.cl>> Acceso 14 de enero del 2014.
- Chica, A., A. Corma y M. E. Dómine (2006). Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis*, 242, 299–308.
- Collins, F.M., A.R. Lucy, C. Sharp y J. Mol (1997). Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Catalysis A: Chemical*, 117, 397-403.
- Dorado Fernández, F. (2001). Hidroisomerización de n-butano sobre catalizadores bifuncionales. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. 322 p.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (2013). Sulfur dioxide. < <http://www.epa.gov/air/sulfurdioxide/>> Acceso 24 de noviembre del 2013.
- García-Gutiérrez, J. L., G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, F. Murrieta, J. Navarrete y F. Jiménez-Cruz (2006). Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by polymolybdates supported on Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 305, 15–20.
- García-Gutiérrez, J. L., G. A. Fuentes, M. E. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevara y F. Jiménez-Cruz (2008). Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 334, 366–373.
- Gatan, R., P. Barger, V. Gembicki., A. Cavanna y D. Molinari (2004). Oxidative desulfurization: a new technology for ULSD. *Preprints of*

- Papers. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 49(2), 577.*
- Gomez-Bernal, H. y L. Cedeño-Caero (2005). Solvent effects during Oxidation-Extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering, 3, A28.*
- Gomez-Bernal, H. y L. Cedeño-Caero (2006). Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diesel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5(3), 269-277.*
- González-García, O. y L. Cedeño-Caero (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today, 148, 42-48.*
- Haber, J., T. Machej, E.M. Serwicka y I.E. Wachs (1995). Mechanism of surface spreading in vanadia-titania system. *Catalysis Letters, 32, 101-114.*
- Hanafi, S. A. y M. S. Mohamed (2011). Recent Trends in the Cleaning of Diesel Fuels via Desulfurization Processes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 33(6), 495-511.*
- Holgate, S., J. Samet, H. Koren y R. Maynard (1999). *Air Pollution and Health.* Academia Press, London, UK.
- Hunt, J.M. y W. H. Freeman (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology.*
- IEA, Energy Information Administration (2012). Crude oils have different quality characteristics. < <http://www.eia.gov/todayinenergy>> Acceso el 10 de enero del 2014.

- Ishihara A., D. Wang, F. Dumeignil, H. Amano, E. W. Qian y T. Kabe (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis A: General*, 279, 279-287.
- Ismagilov, Z., S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al Shahrani, A. A. Hajji y O. R. Koseoglu (2011) Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53(3), 199-255.
- Jatib, S.K. (2007) Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en γ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
- Jiang Zongxuan, L. Hongying, Z. Yongna y L. Can (2011). Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 707–715.
- Klose F., T. Wolff, H. Lorenz, A. Seidel-Morgenstern, Y. Suchorski, M. Piórkowskad y H. Weiss (2007). Active species on γ -alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility. *Journal of Catalysis*, 247, 176–193.
- López, R. C. y A. A. López (2000). Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 202, 23–35.
- López-Cordero R., J. Lázaro, J. García-Fierro y A. López-Agudo (1988). *Actas del XI S. Iberoamericano de Catálisis*, 563-570.
- Lukyanitsa, V.G. y Galpern, G.D., (1956). Oxidative Potential of Organic Sulfides. *Izvestia AN SSSR, series "Khimicheskaya"*, 1, 130–131.

- Morales-Ramírez, J., A. Ramírez-López, F. de J. Carrillo-Romo, G. Martínez-Romero y P. Vite-Martínez (2010). *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 1(2), 15-24.
- Mužic, M. y K. Sertić-Bionda (2013). Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 27(1), 101–108.
- Navarro-Amador, J. F., H. Gómez-Bernal y L. Cedeño-Caero (2006). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V₂O₅ soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 293-300.
- OPEP, Organización de Países Exportadores de Petróleo (2013). World Oil Outlook.
- Ortega-García, F.J., P. Vega-Merino y H. Pasaflores-Terrazas (2006). *Tecnología, Ciencia y Educación (IMIQ)*, 21(2), 115-119.
- Otsuki, S., T. Nonaka, N. Takashima, W.H. Qian, A. Ishihara, T. Imai y T. Kabe (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels*, 14, 123-1239.
- Pawelec, B., R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin y J. L. G. Fierro (2011). Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 1, 23–42.
- Pedraza, F. y L. Cedeño, Patent MX/E/2007/008833.
- PEMEX, Petróleos Mexicanos (2012). Principales elementos del Plan de Negocios de Petróleos Mexicanos y sus Organismos Subsidiarios 2013-2017.

PEMEX, Petróleos Mexicanos (2013). Clasificación del Petróleo o crudo.
< http://www.pemex.com/productos/petroleo_crudo> Acceso 12 de enero del 2014.

Pillon Z, Lilianna. (2008). Interfacial properties of petroleum products. *CRC press. Chemical industries. USA*, 11-13.

Roozeboom, F., M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J. A. Moulijn, J. Medema, V. H. J. de Beer y P. J. Gellings (1980). Vanadium Oxide Monolayer Catalysts. 3. A Raman Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various supports. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(21), 2783-2791.

Ruitenbeek, M., A.J. van Dillen, F.M.F. de Groot, I.E. Wachs, J.W. Geus y D.C. Koningsberger (2000). The structure of vanadium oxide species on-alumina; an *in situ* X-ray absorption study during catalytic oxidation. *Topics in Catalysis*, 10, 241–254.

Schulz, H., W. Böhringer, F. Ousmanov y P. Waller (1999). Refractory sulfur compounds in gas oils. *Fuel Processing Technology* 61, 5-41.

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

SENER, Secretaría de Energía (2011). Prospectiva del Mercado de petróleo crudo 2010-2025.

SENER, Secretaría de Energía (2012). Prospectiva de petrolíferos 2012-2026.

- SIMAT, Sistema de Monitoreo Atmosférico (2011). Dióxido de azufre, SO₂. < <http://www.calidadaire.df.gob.mx> > Acceso 3 de diciembre del 2013.
- Song, C. (2003). An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel. *Catalysis Today*, 86, 211–263.
- Song, C. y X. Ma. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 207-238.
- Velázquez-Alonso, F., G. Espíndola-Tesmayes, A. Flores-Bernal, Y. León-Castelazo y C. A. González-Ramírez (2011) Estudio del proceso de destilación reactiva en la hidrodesulfuración de gasóleo para producir diesel de ultra bajo azufre (UBA). *XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional, AMIDIQ*.
- Waldo, G. S., M. R. Carison, J. M. Moldowan, K. E. Peters y J. E. Penner-Hahn (1991). Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 801-814.
- Wang, D., E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara y T. Kabe, (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide. *Applied catalysis A: General*, 253, 91-99.
- Weckhuysen, B. M. y D. E. Keller (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78, 25–46.

Apéndice I.

Preparación de catalizadores

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación en la cual el soporte se pone en contacto con una disolución por un cierto tiempo, una etapa de secado en la que se elimina el solvente que se encuentra en el interior de los poros del soporte y finalmente una etapa de activación por calcinación (Caballero, 2002).

El método de impregnación por volumen de poros consiste en poner en contacto el soporte con un volumen de disolución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por efecto de fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentre altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

En la impregnación por exceso de volumen el soporte se sumerge en una disolución de los precursores con exceso de disolvente. En ésta el soluto se transfiere hacia el interior de los poros mediante difusión.

El precursor de vanadio utilizado fue NH_4VO_3 , que presenta poca solubilidad en agua y por tanto, para aumentar su solubilidad, se añadió ácido oxálico a la disolución ya que éste actúa como agente quelante formando un complejo oxalato con el VO_3^{1-} : $(\text{NH}_4)_2[(\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, aumentando de esta forma su solubilidad.

Estudios de caracterización espectroscópica sugieren que las especies de óxido de vanadio soportadas en distintos soportes (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5) poseen todos esencialmente estructuras moleculares similares. A bajos contenidos de óxido de vanadio las especies de vanadio soportadas están constituidas por unidades aisladas de VO_4 , formadas por un enlace terminal mono-oxo $\text{V}=\text{O}$ y tres enlaces puente $\text{V}-\text{O}$ -soporte. Al aumentar el contenido de óxido de vanadio soportado, aumenta el número de cadenas diméricas y poliméricas. Las especies poliméricas de óxido de vanadio consisten en un enlace terminal $\text{V}=\text{O}$, un enlace $\text{V}-\text{O}$ -Soporte y dos enlaces puente $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. A contenidos mayores de óxido de vanadio, una fracción pequeña de las especies de óxido de vanadio soportadas presenta una coordinación octaédrica (unidades VO_6). A contenidos muy altos, que superan el contenido teórico de monocapa, se observa la formación de agregados tridimensionales de V_2O_5 . El contenido de "monocapa" superficial del óxido soportado se define como la cantidad máxima de la fase de óxido metálico que permanece dispersa, de forma amorfa o bidimensional en el óxido soporte sin que se segregue del soporte formando agregados tridimensionales en los que no toda la fase de óxido está expuesta. La Figura I esquematiza las distintas estructuras de los óxidos de vanadio que se encuentran en la superficie de los óxidos soporte (Jatib, 2007).

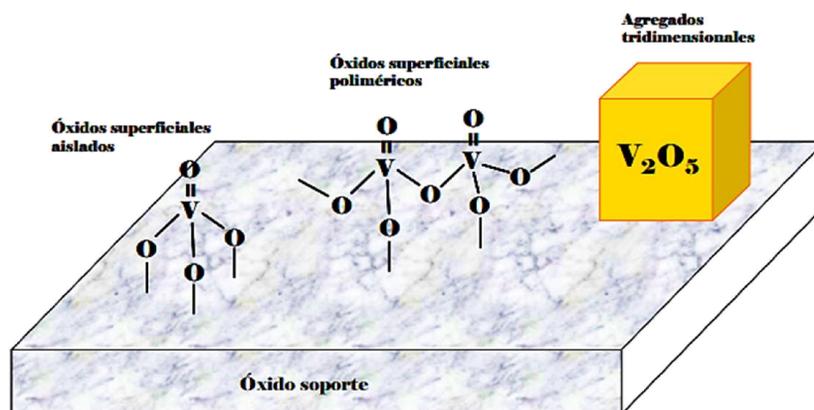


Figura I. Distintas estructuras de óxido de vanadio soportado (Jatib, 2007).

Para conocer la cantidad de NH_4VO_3 necesaria para preparar 2 gramos de catalizador se utiliza la siguiente expresión:

$$\%V \text{ en peso} = \frac{x_{(g \text{ de } V_2O_5)}}{x_{(g \text{ de } V_2O_5)} + 2g \text{ Syncat 21}}$$

Al resolver para $x_{(g \text{ de } V_2O_5)}$ se obtiene la masa de V_2O_5 , y sabiendo que la relación NH_4VO_3 a V_2O_5 es 2:1, se puede conocer la cantidad requerida de NH_4VO_3 .

En la Tabla I se muestra la cantidad necesaria de NH_4VO_3 para cada catalizador preparado.

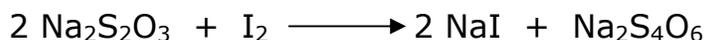
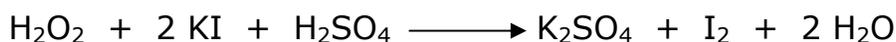
Tabla I. Cantidad de NH_4VO_3

| Catalizador | Masa de NH_4VO_3 (g) |
|-------------|--------------------------------------|
| S5VEx | 0.1351 |
| S10VEx | 0.2856 |
| S5VVP | 0.1351 |
| SL5V | 0.1351 |
| SL10V | 0.2856 |

Apéndice II.

Yodometría

Una manera de conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema de reacción es mediante yodometría, que es un método analítico indirecto, en donde el peróxido de hidrógeno reacciona en un medio ácido con una solución de yoduro de potasio, liberando yodo. Este yodo liberado es titulado con una solución de tiosulfato de sodio, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las disoluciones necesarias para realizar la yodometría son:

- Ácido sulfúrico 1:20. Se prepara disolviendo 50 mL de H_2SO_4 concentrado en 1L de agua destilada.
- Yoduro de potasio 0.24 M. Se disuelven 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.
- Tiosulfato de sodio 0.013 M. Se disuelven 952.4 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 1L de agua destilada hervida para eliminar el gas carbónico. Se agrega 0.1 g de Na_2CO_3 anhidro. La disolución se guarda en un frasco ámbar para evitar la descomposición debido a la luz.
- Molibdato de amonio al 20%. Se prepara disolviendo 20 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada.

- Indicador de almidón. Se disuelve 0.1 g de almidón en 50 mL de agua destilada y se deja en ebullición unos minutos para evitar la contaminación por microorganismos.

El procedimiento para realizar la yodometría es el siguiente:

1. En un matraz Erlenmeyer se colocan 20 mL de H_2SO_4 .
2. Agregar 2.5 mL de KI.
3. Se añade una alícuota de 0.5 mL de la mezcla proveniente del reactor.
4. Se adicionan 3 gotas de molibdato de amonio.
5. Titular con $Na_2S_2O_3$ hasta que la mezcla adquiera un color amarillo pálido. En ese momento se agregan 10 gotas de disolución de almidón, que actúa como indicador, y se continua titulando hasta que la disolución se torne transparente.