



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA PREPARACIÓN DE
CATALIZADORES DE MOLIBDENO EN LA
DESULFURACIÓN OXIDATIVA**

T E S I S

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

PRESENTA

JOSÉ RODRÍGUEZ GOMEZTAGLE



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: PROFESOR: Luis Cedeño Caero
VOCAL: PROFESORA: María Rafaela Gutiérrez Lara
SECRETARIO: PROFESOR: Rodolfo Ruíz Trejo
1er. SUPLENTE: PROFESORA: Aída Gutiérrez Alejandre
2do. SUPLENTE: PROFESOR: Rodolfo Zanella Specia

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

José Rodríguez Gomeztagle

Índice

Resumen	1
Abstract	2
Capítulo I. Introducción	3
Capítulo II. Antecedentes.....	7
2.1 Consecuencias del uso de combustibles fósiles sobre el ambiente ..	8
2.2 Normatividad sobre el contenido de azufre en combustibles.....	8
2.3 Compuestos de azufre en el diésel	10
2.4 Limitaciones de la hidrodesulfuración (HDS) para alcanzar niveles de cero azufre en combustibles	11
2.5 Desulfuración Oxidativa.....	14
2.6 Tratamiento de sulfonas de compuestos dibenzotiofénicos	16
2.7 Sistemas agente oxidante-catalizador en la desulfuración oxidativa	17
2.8 Catalizadores sólidos para ODS	20
2.9 Componentes de catalizadores soportados	21
2.10 Preparación de catalizadores soportados	25
2.11 Caracterización de catalizadores	27

2.11.1	Termogramas de catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en γ -alúmina	30
2.12	Objetivos del proyecto.....	31
2.12.1	Objetivo general	31
2.12.2	Objetivos particulares	31
Capítulo III. Metodología Experimental		32
3.1	Preparación de catalizadores.....	32
3.2	Caracterización de catalizadores	40
3.3	Pruebas de actividad catalítica.....	40
Capítulo IV. Resultados y discusión		44
4.1	Caracterización de catalizadores mediante SEM-EDX	44
4.2	Reducción a temperatura programada (TPR) y actividad catalítica	50
4.2.1	Soporte	50
4.2.2	pH de la disolución de impregnación	52
4.2.3	Método de impregnación	57
4.2.4	Condiciones de calcinación	60
4.2.5	Contenido de molibdeno.....	66
4.3	Preparación del catalizador a las mejores condiciones	69
Conclusiones.....		72
Referencias		77

ÍNDICE

Apéndice I. Reducción a temperatura programada de óxido de plata	83
Apéndice II. Reducción a temperatura programada de pentóxido de vanadio	84
Apéndice III. Yodometría	85

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del análisis de las condiciones de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para un proceso simplificado de desulfuración oxidativa (ODS), utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Se analizó el efecto de la naturaleza del soporte, del pH de la disolución de impregnación, del método de impregnación, de las condiciones de calcinación y del contenido de molibdeno, sobre la actividad de los catalizadores en la oxidación de dibenzotiofeno y de sus alquil derivados, 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, a sus correspondientes sulfonas.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante SEM-EDX y reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés). Los resultados de las pruebas de actividad catalítica mostraron que existen diferencias significativas entre las alternativas para preparar los catalizadores. La mejor formulación se preparó al 7.13% de molibdeno mediante la impregnación por volumen de poros sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de una disolución (conteniendo al precursor de la fase activa) con un valor de pH de dos; posteriormente, se calcinó en un reactor de cuarzo en forma de U con un flujo continuo de una mezcla de oxígeno y helio (15% de O_2) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C, permaneciendo cuatro horas a dicha temperatura. Al utilizar este catalizador, el contenido de azufre en el reactor disminuyó de 597 a 11 ppm. Esta formulación refleja la efectividad del sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con H_2O_2 en la reacción de desulfuración oxidativa para compuestos refractarios.

Abstract

This work presents the analysis results of the preparation conditions of $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for a simplified oxidative desulfurization (ODS) process, in which hydrogen peroxide was used as the oxidant agent. The effect of the support, the impregnation solution pH value, the impregnation method, the calcination conditions and the molybdenum load were evaluated on the catalysts activity in the oxidation of dibenzothiophene and its alkyl-substituted, 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene to its corresponding sulfones.

Catalysts were characterized by SEM-EDX and by temperature programmed reduction (TPR). Catalytic activity results showed significant differences depending on the preparation method. The best catalyst was prepared with 7.13% of molybdenum by pore volume impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ of an acidic solution (pH=2) containing the active phase precursor; the calcination step was carried out in a U-tube reactor made of quartz with a continuous oxygen and helium flow (15% of O_2), from room temperature up to 500 °C with a heating rate of 10 °C, leaving the catalyst four hours at 500 °C. Sulfur content in the reactor decreased from 597 to 11 ppm by using this catalyst. This result shows the efficiency of the $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system on the oxidative desulfurization reaction of refractory compounds.

Capítulo I

Introducción

Los productos derivados del petróleo son parte esencial del desarrollo industrial y del bienestar social, particularmente los combustibles. Sin embargo, se debe vigilar que el contenido de azufre en los combustibles se encuentre dentro de los límites permitidos por las regulaciones ambientales. Además de contaminar el aire debido a la combustión de diésel, el azufre presente en derivados del petróleo envenena los convertidores catalíticos, corroe partes de los motores de combustión interna y equipo de proceso de las refinerías [Cedeño Caero, Navarro A. y Gutiérrez-Alejandre, 2006].

Actualmente, la hidrosulfuración (HDS) es el proceso empleado para desulfurar combustibles. Este proceso permite obtener combustibles con bajo contenido de azufre y en años recientes, el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores ha permitido disminuir aún más los niveles de azufre en los combustibles. No obstante, para reducir el contenido de azufre a los niveles que establecen las normas ambientales, las condiciones de operación (presión y temperatura) de las unidades de HDS son más severas, y como consecuencia los costos de operación se incrementan notablemente, además del costo de equipos de proceso que toleren dichas condiciones. A este nuevo esquema de HDS se le conoce como hidrosulfuración profunda.

Asimismo, las especificaciones de los combustibles dentro de un periodo no mayor a 5 años serán más drásticas, al establecer la reducción de los niveles de azufre a cero. Para alcanzar tal restricción, se deben hacer enormes inversiones en las refinerías. Además, los catalizadores para HDS profunda no podrán alcanzar niveles menores a 5 ppm de azufre en los combustibles [Qian, 2008]. Por ende, es imperativo desarrollar procesos alternativos a la HDS profunda, y la desulfuración oxidativa es una propuesta atractiva para la desulfuración profunda de combustibles.

La desulfuración oxidativa (ODS) es una alternativa que presenta características favorables para cumplir con las normas ambientales relacionados con la calidad de los combustibles. La ODS de un combustible, en presencia de un catalizador sólido y un disolvente de extracción, generalmente consiste en dos pasos consecutivos: la remoción o extracción de los compuestos organoazufrados al disolvente y la oxidación de éstos a sus correspondientes sulfonas [Gomez Bernal y Cedeño Caero, 2005].

La ventaja más evidente de la ODS sobre la HDS profunda es la fácil oxidación de los compuestos menos reactivos en HDS a condiciones bajas de temperatura y presión. Las condiciones de reacción de la ODS son comúnmente presión atmosférica y temperaturas menores a 120 °C [Ismagilov y col., 2011].

La presente propuesta examina el efecto de la preparación de catalizadores de molibdeno en el proceso de ODS. Este análisis consiste en determinar la influencia del método de impregnación, del valor de pH de la disolución de impregnación, de las condiciones de calcinación y del porcentaje de molibdeno en el catalizador, sobre la reactividad de tres moléculas que permanecen en un combustible aún después de un tratamiento de HDS. A estas especies se les conoce como moléculas

refractarias y son dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Para llevar a cabo este análisis, se simplificó el concepto de ODS, puesto que el presente estudio parte de la oxidación catalítica de las especies refractarias en el disolvente de extracción. El sistema en estudio consiste en una mezcla de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT disueltos en acetonitrilo, los cuales reaccionan catalíticamente con peróxido de hidrógeno en un reactor por lotes. El catalizador utilizado es óxido de molibdeno soportado en γ -alúmina, cuya preparación fue estudiada para determinar cuáles son los factores más importantes para obtener el catalizador más activo dentro de este sistema.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante diversas técnicas, análisis elemental por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR). Por otra parte, el seguimiento del curso de la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases.

En el capítulo II se exponen los motivos por los cuales es necesario desulfurar los combustibles y se presenta el panorama actual sobre las regulaciones ambientales para combustibles y las futuras especificaciones de los mismos. Además, se presentan las limitaciones de la tecnología usada actualmente en el proceso de desulfuración para alcanzar las especificaciones proyectadas para el futuro cercano. También se expone brevemente el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), sus características, alcance y justificación. Para concluir el capítulo, se incluye una sección que detalla los componentes de un catalizador y su función en este, así como los métodos de preparación de catalizadores sólidos soportados más comunes y las técnicas de caracterización usuales para dar una descripción precisa sobre las propiedades de los catalizadores.

En el capítulo III se presenta la metodología experimental: cómo se prepararon y caracterizaron los catalizadores, en qué consistieron las pruebas de actividad y cómo se llevaron a cabo, además de la metodología para seguir el curso de la reacción.

En el capítulo IV se presentan los resultados de la caracterización de catalizadores y de las pruebas de actividad, y también se ofrece su análisis y discusión. Además, al final del capítulo, se presenta la mejor formulación. Por último se presentan las conclusiones derivadas del análisis de los resultados.

Capítulo II

Antecedentes

Este capítulo comienza exponiendo los efectos del uso de combustibles fósiles en la salud y el ambiente, además de la normatividad actual y proyectada, para un periodo no mayor a cinco años, sobre los niveles de azufre en combustibles. Posteriormente, se presenta un análisis sobre el proceso actual de desulfuración de combustibles en las refinerías, el cual ha sufrido diversos cambios en función del contenido de azufre permisible en los combustibles. No obstante, este proceso presenta limitaciones para cumplir con la normatividad proyectada, por lo que es necesario desarrollar alternativas para cumplir con futuras regulaciones.

Como consecuencia de la búsqueda de nuevas tecnologías para la desulfuración de combustibles fósiles, se expone la desulfuración oxidativa (ODS) y sus principales características, así como las ventajas que presenta sobre la hidrodeshulfuración profunda. También se ofrece una breve revisión sobre los sistemas agente oxidante-catalizador en la ODS, destacando los sistemas heterogéneos por su factibilidad de incorporación a la industria. Con este antecedente, se mencionan los catalizadores sólidos utilizados en ODS, retomando el papel del catalizador en una reacción química y sus componentes principales.

Para concluir con el capítulo, se examinan los métodos de preparación más comunes de catalizadores soportados y algunas técnicas de caracterización de materiales catalíticos, como la reducción a temperatura programada y la microscopía electrónica de barrido. Además, se presenta una sección que reúne información acerca de la interpretación de termogramas de catalizadores de molibdeno soportados en γ -alúmina. Por último, se exponen los objetivos del proyecto.

2.1 Consecuencias del uso de combustibles fósiles sobre el ambiente

Actualmente, el sector transporte es uno de los principales responsables de la contaminación del aire, debido al uso masivo de combustibles fósiles cuya combustión es el origen de las emisiones causantes del problema. Tales emisiones son de diferente naturaleza, y entre ellas se encuentran los óxidos de azufre. Estos gases reaccionan con el agua en la atmósfera para formar la *lluvia ácida*, la cual daña los edificios, destruye la pintura de los automóviles y acidifica los suelos provocando la destrucción de los ecosistemas. Además, causa daños en la salud como el aumento de las afecciones respiratorias, la agudización de problemas cardiovasculares y el aumento de casos de asma [Cedeño Caero, 2013].

2.2 Normatividad sobre el contenido de azufre en combustibles

Existe una gran preocupación por las consecuencias que conlleva el uso de combustibles fósiles que contienen azufre. Es por esto que la normatividad respecto al contenido de azufre en los combustibles cada vez es más estricta, lo cual representa nuevos retos a las tecnologías actuales de desulfuración de combustibles. En la tabla 2.1 se presentan las

especificaciones actuales de los niveles de azufre en diésel en algunas regiones geográficas.

Tabla 2.1. Especificación de los niveles máximos de azufre en diésel
[Qian, 2008; Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2006].

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

La desulfuración de combustibles es un problema con gran importancia en la actualidad, debido a que, además de la rigidez de las nuevas normas que regulan el contenido de azufre en combustibles, el tipo de petróleo que se procesa en las refinerías contiene más azufre y posee valores de gravedad API menores respecto al crudo procesado hace un par de décadas. El contenido promedio de azufre del crudo procesado en cinco regiones de Estados Unidos conocidas como *Petroleum Administration for Defense Districts (PADDs)* aumentó de 0.89% en peso en 1981 a 1.25% en peso en 1997, mientras que el valor de gravedad API correspondiente disminuyó de 33.74° en 1981 a 31.07° en 1997 [Song y Ma, 2003].

Por su parte, México posee reservas con alto contenido de azufre y con valores de gravedad API bajos. La tabla 2.2 resume algunas de las reservas en México, incluyendo su correspondiente contenido de azufre y gravedad API. En esta tabla se observa el alto porcentaje de azufre en el crudo, por lo que es fundamental desarrollar nuevas tecnologías para desulfurar combustibles producidos a partir de dichas reservas, y así disminuir la importación de combustibles.

Tabla 2.2. Reservas mexicanas de crudo [Cedeño Caero, 2013].

Reserva	Gravedad (°API)	Contenido de azufre (% en peso)
Olmecca	38	0.9
Istmo	33	1.4
Maya	22	3.6
Ku-Maloob-Zaap	12	5

2.3 Compuestos de azufre en el diésel

El diésel está compuesto por distintos cortes que se obtienen al fraccionar el petróleo. Esencialmente por destilados medios, provenientes de la unidad primaria de destilación de petróleo, y aceite cíclico ligero (LCO, Light Cycle Oil), provenientes de la unidad de Craqueo Catalítico Fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking). En estos cortes se encuentran benzotiofenos alquilados y dibenzotiofenos, así como sus derivados alquilados [Song y col., 2003]. En el aceite cíclico ligero se han detectado compuestos como 4-

metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), los cuales pertenecen a la categoría de compuestos refractarios [Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: Aire y Radiación, 2000].

En 2003, Song y colaboradores llevaron a cabo un estudio para identificar a los compuestos de azufre en un diésel comercial, adquirido en 2001 de una estación local de combustibles en State College, Pennsylvania. La figura 2.1 muestra el análisis cromatográfico del diésel recién mencionado. Se puede observar en dicha figura la presencia de compuestos benzotiofénicos y dibenzotiofénicos. A partir del análisis de la figura 2.1 se puede concluir que los compuestos prevalecientes en el diésel comercial son, en mayor proporción, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

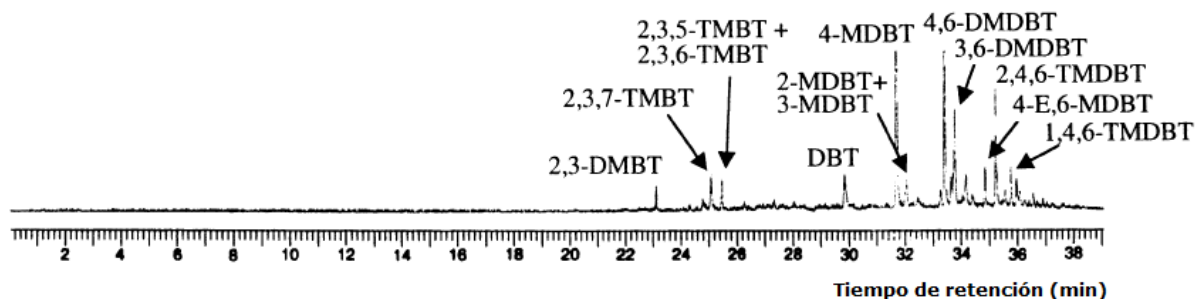


Figura 2.1. Cromatograma (GC-FPD) de un diésel comercial [Song y col., 2003].

2.4 Limitaciones de la hidrodeshulfuración (HDS) para alcanzar niveles de cero azufre en combustibles

Los niveles de azufre permitidos actualmente en diésel son muy bajos, sin embargo, es altamente probable que las restricciones actuales sobre el contenido de azufre disminuyan hasta cero en un periodo de tiempo no mayor a 5 años. Dichos cambios repercutirán en la refinería, debido a que

con los procesos de desulfuración actuales no se obtienen combustibles sin azufre [Qian, 2008].

El método actual para desulfurar combustibles es la hidrodesulfuración (HDS). La HDS es comúnmente llevada a cabo en un solo reactor sobre catalizadores soportados, que contienen sulfuros de Co-Mo o Ni-Mo, soportados en alúmina, en un rango de temperatura y presión parcial de hidrógeno de 320-400 °C y 20-60 Bar, respectivamente [Song y col., 2003; Gates y Topsoe, 1997; Lecrenay, Sakanishi, y Mochida, 1997].

No obstante, la HDS convencional no ha sido suficientemente efectiva en la desulfuración de combustibles. Una desulfuración más profunda puede alcanzarse cuando la severidad de las condiciones de una HDS se incrementa. A este proceso se le conoce como HDS profunda. Desafortunadamente condiciones más severas no sólo aumentan el grado de desulfuración, también existen reacciones indeseables, como la saturación de olefinas, lo cual causa una disminución en el octanaje, en el caso de las gasolinas. Igualmente, las altas temperaturas incrementan la formación de coque, y por lo tanto la desactivación de los catalizadores [Babich y Moulijn, 2003].

La HDS tiene limitaciones debido a que la reactividad de los compuestos organoazufrados (COA) presentes en el petróleo varía extensamente [Song y col., 2003]. La figura 2.2 muestra una comparación cualitativa de las reactividades de los COA. Se presentan los cromatogramas de un gas oil que ha sido sometido a un proceso de HDS convencional y posteriormente a una HDS profunda, además del cromatograma que muestra a las especies presentes en dicho gas oil antes de la HDS.

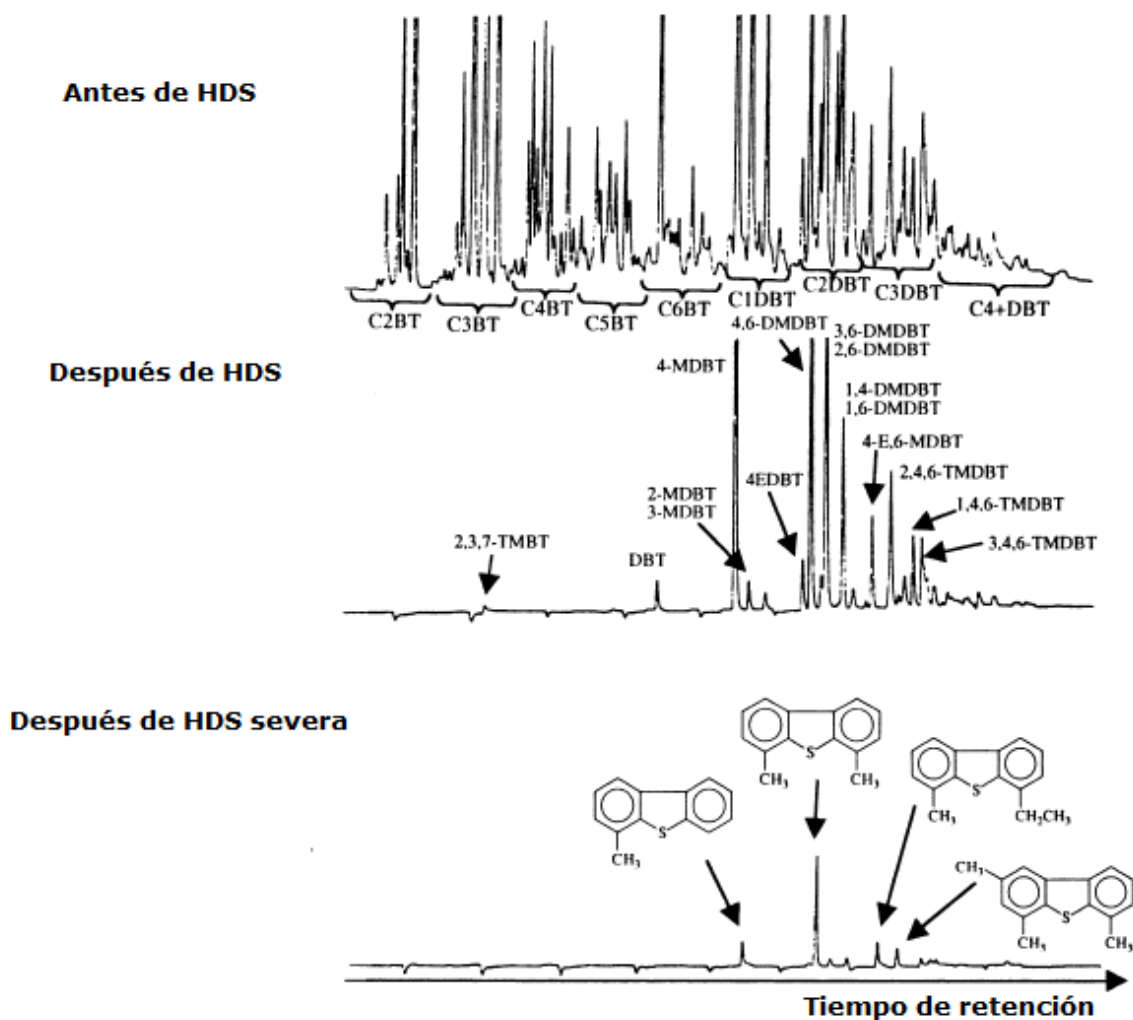


Figura 2.2. Comparación cualitativa de la reactividad de los compuestos organoazufrados en un gas oil [Song y col., 2003].

En la figura 2.2 se observa que la reactividad de los COA es diferente para HDS convencional y HDS severa o profunda, concluyendo que una HDS profunda no es un aumento en la conversión de COA, sino un proceso en el cual otros COA reaccionan debido al cambio de condiciones de operación respecto a HDS convencional. También se aprecia que aún después de una HDS profunda, no se han logrado remover todos los compuestos de azufre, lo cual sugiere que hay especies que son muy poco reactivas en HDS.

En la tabla 2.3 se muestra la reactividad de los principales COA en HDS. Se puede observar que la reactividad del DBT disminuye 13 veces respecto al BT, y hasta 22 veces respecto al tiofeno. También se aprecia que la adición de un anillo bencénico a la estructura de DBT retira densidad electrónica sobre el átomo de azufre, favoreciendo su reactividad. Por otro lado, la incorporación de un grupo alquilo al DBT en la posición 4 ó 6 resulta en una disminución de la reactividad del compuesto [Cedeño Caero, 2013].

2.5 Desulfuración Oxidativa

La desulfuración oxidativa (ODS) consiste en oxidar a los COA (particularmente al DBT y a sus alquil derivados) a sus correspondientes sulfonas (Figura 2.3) [Cedeño Caero, 2013].

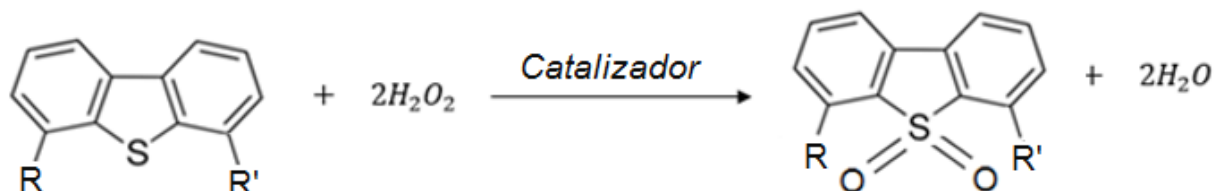

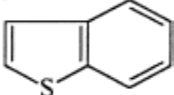
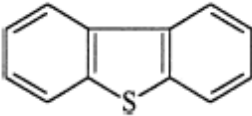
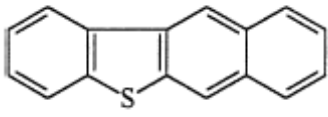
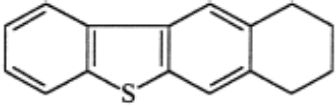


Figura 2.3. Reacción de desulfuración oxidativa [Cedeño Caero, 2013].

La ventaja más evidente de la ODS sobre la HDS profunda es la fácil oxidación de los compuestos menos reactivos en HDS a condiciones bajas de temperatura y presión. Las condiciones de reacción de la ODS son comúnmente presión atmosférica y temperaturas menores a 120 °C [Ismagilov y col., 2011]. Además, los peróxidos orgánicos que participan como especies oxidantes son accesibles y económicos, y no hay consumo de hidrógeno en la reacción.

Tabla 2.3. Reactividad de distintos compuestos organoazufrados en HDS.
 Catalizador Co/Mo/Al₂O₃ (CoO, 3.7%; MoO₃, 13%; SiO₂, 1.8%);
 LHSV: 6 h⁻¹ [Nag, Sapre, Broderick, y Gates, 1979].

Reactivo	Estructura	Constante de rapidez de pseudo primer orden (1/(g de catalizador s ⁻¹))
Tiofeno		1.38 x 10 ⁻³
Benzotiofeno (BT)		8.11 x 10 ⁻⁴
Dibenzotiofeno (DBT)		6.11 x 10 ⁻⁵
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		1.61 x 10 ⁻⁴
7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		7.78 x 10 ⁻⁵

Por otra parte, algunos compuestos de azufre presentes en combustibles fósiles, como los sulfuros, son fácilmente removibles mediante HDS, sin embargo, se oxidan lentamente, por lo que se propone llevar a cabo la ODS después de la HDS [Cedeño-Caero y col., 2008].

2.6 Tratamiento de sulfonas de compuestos dibenzotiofénicos

A diferencia de un proceso de HDS, en donde el azufre removido es obtenido como ácido sulfhídrico, en el proceso ODS en fase líquida se obtienen sulfonas y sulfóxidos. Estos compuestos deben someterse a un tratamiento posterior para recuperar la parte del hidrocarburo o en su defecto, para evitar que lleguen al ambiente. Se han reportado distintos tratamientos a los productos de oxidación de compuestos dibenzotiofénicos, entre éstos destacan: (1) Reutilización de las sulfonas en una unidad de HDS [Patente de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, No. WO0314266, 2003]; (2) Descomposición de sulfonas y sulfóxidos mediante un tratamiento térmico en el cual las sulfonas ($R-SO_2-R'$) se descomponen en SO_2 y $R-R'$ entre 90 y 250 °C, obteniendo hidrocarburos de gran utilidad [Patente de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, No. WO2005116169, 2005]; (3) Descomposición catalítica (sin ser separada del medio reaccionante) utilizando catalizadores ácidos como ZSM-5, mordenita, alúmina, SiO_2-ZrO , o básicos, como MgO, hidrotalcita [Patente de Estados Unidos No. 6,368,495, 2002] y (4) Tratamiento químico con bases, como KOH, a 200-370 °C para obtener sales inorgánicas, como K_2SO_3 [Patente de Estados Unidos No. 3,595,778, 1971].

2.7 Sistemas agente oxidante-catalizador en la desulfuración oxidativa

Diversos sistemas agente oxidante-catalizador para ODS se encuentran reportados en la literatura. Se han estudiado sistemas homogéneos, como mezclas de ácido perfórmico, ácido trifluoroacético, ácido acético o ácido fórmico con peróxido de hidrógeno. [Patente de Estados Unidos No. 6,596,914, 2003]. En 2003, Otsuki y colaboradores reportaron la reactividad de algunos COA al ser oxidados con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno: metilfenilsulfuro > tiofenol > difenilsulfuro > 4,6-DMDBT > 4-DMDBT > DBT > BT > tiofenos. Esta tendencia sugiere que los compuestos menos reactivos en HDS son los más reactivos en ODS, lo cual hace aún más atractivo al último. Sin embargo, el fin de la tecnología ODS es emplearse industrialmente, por lo que este tipo de sistemas deben dejarse a un lado para dar paso a sistemas heterogéneos.

Los sistemas heterogéneos agente oxidante-catalizador cobran gran importancia en el desarrollo de la ODS debido a que este tipo de sistemas son preferidos a nivel industrial. Entre estos sistemas encontramos catalizadores a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno [Hulea, Fajula, y Bousquet, 2001; Moreau, Hulea, Gomez, Brunel, y Di Renzo, 1997; Corma, Esteve, y Martinez, 1996; Chica, Corma, y Domine, 2006], sistema en el cual los catalizadores presentan problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua.

Otros catalizadores sólidos que han sido utilizados con mayor éxito son óxidos de vanadio [Gomez Bernal y col., 2005; Wang y col., 2003; Cedeño y col., 2008; González-García, y Cedeño-Caero, 2010], zeolitas modificadas con titanio, óxido de molibdeno (VI) soportado en alúmina, óxido de tungsteno (VI) soportado en zirconia y óxidos mixtos de MgLa

[Wang y col., 2003; Hulea y col., 2001; Palomeque, Clacens, y Figueras, 2002; Álvarez Amparán, 2013]. Se considera que este tipo de catalizadores activan a los compuestos oxidantes mediante la formación de complejos peroxometálicos u oxometálicos, que oxidan al átomo de azufre [Arends y Sheldon, 2001], como lo muestra la figura 2.4.

En el mecanismo antes mencionado se aprecia la formación del peroxocomplejo de Mo y H_2O_2 (1-3), el cual reacciona con una molécula de DBT (4) para formar el sulfóxido correspondiente (5) y éste vuelve a reaccionar con el peroxocomplejo para obtener la sulfona (6) correspondiente al DBT (4). Durante el proceso de ODS, generalmente no se observa la presencia de sulfóxidos, por lo que la primera adición de oxígeno representa la etapa lenta del proceso y los productos principales son sólo sulfonas de los compuestos dibenzotiofénicos [Cedeño Caero, 2013].

Un sistema heterogéneo, en un proceso típico de ODS, consiste de tres fases, dos fases líquidas (el combustible a desulfurar y el disolvente de extracción) y un catalizador sólido (sistema L-L-S), donde los compuestos dibenzotiofénicos son convertidos a sus correspondientes sulfonas, debido a que la oxidación tiene lugar en la superficie catalítica (Figura 2.5). En estas condiciones y debido a la polaridad de las sulfonas, éstas son obtenidas predominantemente en la fase disolvente [Cedeño Caero, 2013]. En un sistema reactivo adecuado, donde se logra una alta dispersión de las dos fases inmiscibles, la extracción de compuestos dibenzotiofénicos del diésel al disolvente ocurre rápidamente y el paso determinante es la oxidación [Gomez Bernal y col., 2005], por lo que la oxidación en la fase disolvente es la base del proceso de ODS.

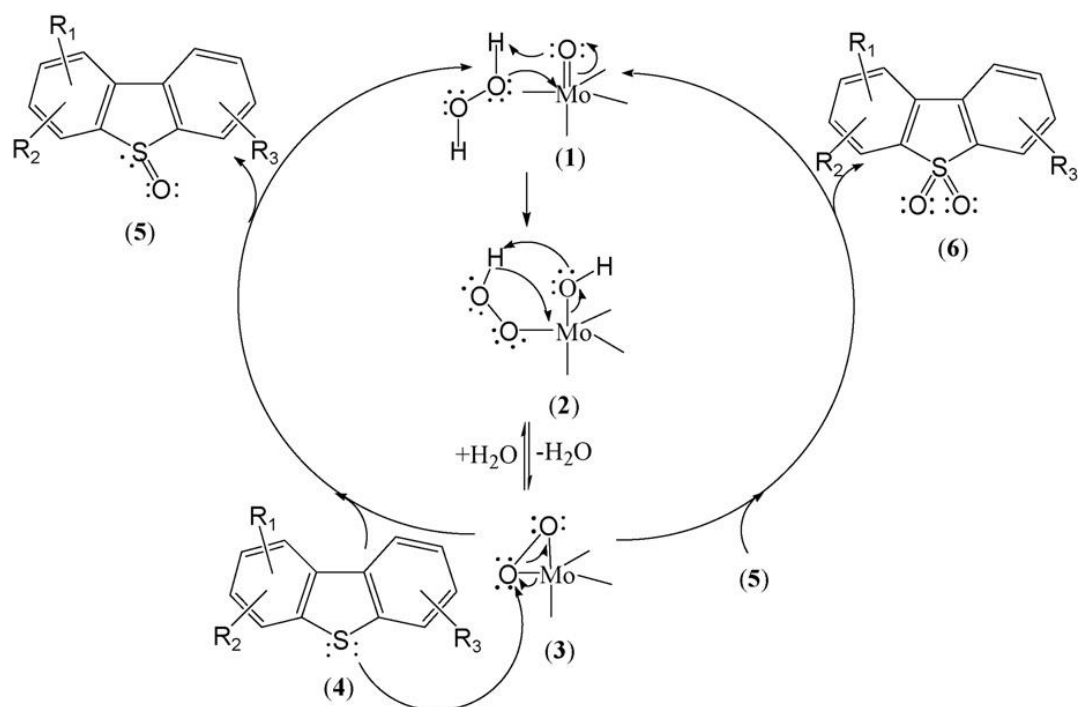


Figura 2.4. Mecanismo para la oxidación de compuestos organoazufrados mediante el sistema $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ [García-Gutiérrez y col., 2008].

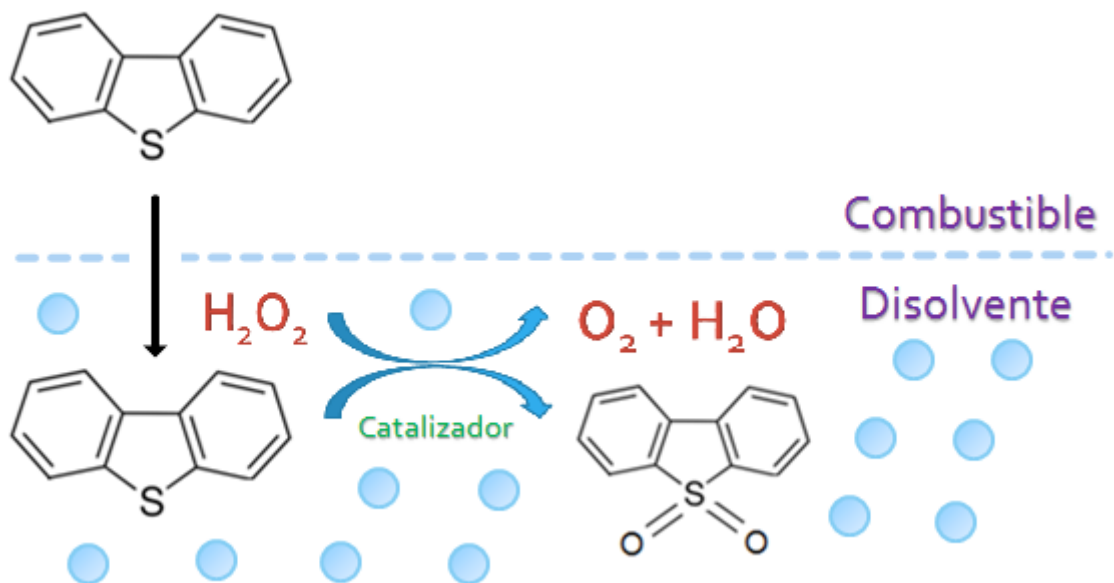


Figura 2.5. Proceso de ODS en tres fases (L-L-S) [Cedeño Caero, 2013].

Algunos procesos de ODS se llevan a cabo en etapas independientes: primero se lleva a cabo la oxidación de los compuestos dibenzotiofénicos en la fase combustible con un catalizador sólido (sistema L-S) y un agente oxidante afín, con lo cual no se presentan limitaciones por transferencia de masa entre fases inmiscibles; posteriormente ocurre el proceso de extracción de las sulfonas usando disolventes o adsorbentes selectivos [Ismagilov y col., 2011]. Sin embargo, la realización de la oxidación y extracción en una sola etapa y equipo representa más ventajas operativas y un incremento en la eficiencia del proceso, al desplazar el equilibrio de la reacción al migrar el producto de la oxidación de la fase combustible a la fase disolvente [Cedeño Caero, 2013].

2.8 Catalizadores sólidos para ODS

La formulación de catalizadores sólidos para ODS es uno de los propósitos primordiales en el desarrollo de dicha tecnología. Algunos problemas, como la lixiviación de la fase activa y la resistencia mecánica, deben ser mitigados para que dichos catalizadores sean estables en un proceso continuo de desulfuración.

En general, la formulación de los catalizadores para ODS corresponde principalmente a precursores de catalizadores para HDS, como son óxidos de metales de transición de los grupos IVB - VIB (Mo, V, W, Ti) soportados en alúmina, titania, zirconia o sílice-aluminatos [Cedeño Caero, 2013]. Debido a esto, los métodos de preparación son principalmente los convencionales para catalizadores soportados, destacando: (a) impregnación de disoluciones de sales precursoras, por el método de volumen de poros (impregnación incipiente) o por exceso de volumen (impregnación húmeda) y (b) coprecipitación de soluciones precursoras de las fases activas [Weckhuysen y Keller, 2003].

2.9 Componentes de catalizadores soportados

La formulación de catalizadores en el proceso de desulfuración oxidativa es fundamental, debido a la importancia de dichas sustancias en la oxidación de compuestos dibenzotiofénicos, y en general, en los procesos químicos. Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez con la que una reacción química se aproxima al equilibrio sin que tome parte permanentemente en la reacción [Richardson, 1989].

El proceso de ODS requiere del desarrollo de catalizadores sólidos soportados. Un catalizador soportado generalmente está formado por tres componentes: fase activa, soporte y promotor [Innes, 1954]. La fase activa es la responsable primordialmente de la reacción química. La naturaleza química de la fase activa está asociada con el tipo de reacción en la que participa. La tabla 2.4 muestra algunos compuestos que son utilizados como fase activa en un catalizador.

Tabla 2.4. Compuestos que participan como componentes activos en distintas reacciones catalíticas [Richardson, 1989].

Clase	Reacciones y Ejemplos
Metales	<ul style="list-style-type: none"> ○ Hidrogenación (Fe, Ni, Pt) ○ Hidrogenólisis y Oxidación (Pd, Cu, Ag)
Óxidos y Sulfuros	<ul style="list-style-type: none"> ○ Hidrogenación selectiva (NiO, ZnO, CuO) ○ Hidrogenólisis y Oxidación (Cr₂O₃, MoS₂)
Óxidos	<ul style="list-style-type: none"> ○ Polimerización (Al₂O₃, SiO₂, MgO) ○ Isomerización y Cracking (SiO₂-Al₂O₃) ○ Deshidratación (Zeolitas)

En general, los metales son usados para reacciones de hidrocarburos, los óxidos para reacciones de oxidación selectiva, mientras que los sulfuros en reacciones en las que participan compuestos de azufre, como la hidrodesulfuración [Ross, 2012].

El soporte tiene distintas funciones, entre las cuales destacan proporcionar alta área superficial para que se deposite en él la fase activa y así evitar su sinterización, y proveer de resistencia mecánica al catalizador [Richardson, 1989]. Entre los soportes más usados se encuentran los óxidos refractarios, los cuales son óxidos metálicos que poseen puntos de fusión altos y son muy estables bajo condiciones de operación severas. En la tabla 2.5 se muestran los óxidos comúnmente usados como soportes, los valores de su temperatura de fusión y de su temperatura Tamman, que es la temperatura dicho compuesto adquiere movilidad sin cambiar de fase por lo que no se recomienda operar por arriba de dicha temperatura puesto que se promueve la sinterización de la fase activa. Como se puede observar en la tabla 2.5, los óxidos pueden ser usados hasta temperaturas de 909 K (silice-alúmina) e inclusive más altas en caso de otros soportes [Ross, 2012].

El último componente de un catalizador soportado por mencionar es el promotor. El término promotor se le asigna a aquella sustancia que al ser añadida en cantidades relativamente pequeñas cuando se prepara el catalizador, mejora la actividad, selectividad o la estabilidad. Los promotores pueden ser texturales, los cuales son sustancias inertes que inhiben la sinterización de la fase activa, o estructurales, que causan un efecto químico, como la alteración de la energía de activación efectiva de una reacción o de las isothermas de adsorción [Satterfield, 1980]. En la tabla 2.6 se muestran algunos ejemplos de promotores utilizados en algunas formulaciones de catalizadores.

Tabla 2.5. Valores de la temperatura de fusión y de la temperatura Tamman para una serie de óxidos comúnmente usados como soportes en catalizadores [Ross, 2012].

Óxido	Temperatura de fusión (K)	Temperatura Tamman (K)
γ-Al₂O₃	2318	1159
SiO₂	1973	987
SiO₂-Al₂O₃	1818	909
MgO	3073	1537
CaO	2853	1427
ZrO₂	2988	1494
Cr₂O₃	2708	1354
CeO₂	2873	1437
La₂O₃	2588	1294
MgAl₂O₄	2408	1204

Tabla 2.6. Ejemplos de promotores en distintas formulaciones de catalizadores [Richardson, 1989].

Catalizador	Promotor/Función
Al₂O₃ (Catalizador del Proceso Claus)	<ul style="list-style-type: none"> ○ SiO₂, ZrO₂, P (Mejora la estabilidad térmica) ○ K₂O (Inhibe sitios de coquificación) ○ HCl (Incrementa la acidez) ○ MgO (Retarda la sinterización de la fase activa)
SiO₂-Al₂O₃ (Catalizador para craqueo)	Pt (Incrementa la oxidación de CO)
Zeolitas (Catalizador para craqueo)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Iones de tierras raras (Incrementa la acidez y la estabilidad térmica) ○ Pd (Incrementa la hidrogenación)
Pt/Al₂O₃ (Reformación catalítica)	Re (Disminuye la hidrogenólisis y la sinterización)
MoS₂/Al₂O₃ (Hidrotratamiento)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Ni, Co (Incrementa la hidrogenólisis de los enlaces C-S y C-N) ○ P, B (Incrementa la dispersión de MoS₂)
Ni/Soportes cerámicos (Reformación con vapor de agua)	K (Incrementa la remoción de carbón)

Continúa tabla 2.6. Ejemplos de promotores en distintas formulaciones de catalizadores [Richardson, 1989].

Catalizador	Promotor/Función
Cu-ZnO-Al₂O₃ (Reacciones con vapor de agua y monóxido de carbono a baja temperatura)	ZnO (Disminuye la sinterización de Cu)

2.10 Preparación de catalizadores soportados

Los catalizadores sólidos soportados para ODS se preparan mediante técnicas convencionales, dentro de las cuales se distinguen dos métodos para introducir la fase activa a la estructura del soporte: impregnación y precipitación. En ambos casos, se debe preparar e introducir en los poros del soporte una disolución que contenga una sal precursora del compuesto que se desea dispersar en el soporte. Posteriormente la sal depositada se transformará en su óxido correspondiente en condiciones adecuadas de calcinación.

En el caso de la impregnación, se pueden distinguir dos técnicas. Si el volumen de la disolución de impregnación (disolución de la sal precursora con la concentración adecuada para introducir la cantidad de fase activa deseada) es igual o menor al volumen de los poros del soporte, se trata del método de volumen de poros o impregnación incipiente. Si el volumen de la disolución de impregnación es mayor que el volumen de los poros, se trata del método por exceso de volumen o impregnación húmeda [Ross, 2012]. En ambas técnicas, el soporte se pone en contacto con la disolución de

impregnación y se deja *madurar* para que las especies en disolución logren penetrar en los poros del soporte. El proceso continúa con el secado de las muestras.

El secado es necesario para cristalizar la sal en la superficie de los poros; si este proceso no se lleva a cabo de manera correcta, la distribución de especies será irregular y no uniforme [Richardson, 1989]. Si el proceso de secado se realiza muy rápido, el líquido contenido en los poros puede salirse del mismo por la formación de vapor en lo más profundo del poro, resultando en el depósito de la fase activa en la fase externa del soporte. Este evento es indeseable debido a que es poco probable que la fase activa se adhiera lo suficientemente fuerte al soporte y por lo tanto ocurra una lixiviación de dicho componente [Ross, 2012].

El último paso en la preparación de catalizadores soportados, en caso de que la fase activa sea un óxido, es la calcinación en atmósfera oxidante (aire). El objetivo primordial de la calcinación es la transformación de la sal depositada en su óxido correspondiente [Richardson, 1989].

El método de precipitación consiste en poner en contacto el soporte previamente impregnado con una disolución acuosa de una sal metálica con una disolución acuosa alcalina, de hidróxido de amonio o de carbonato de amonio, para causar la precipitación de un hidróxido metálico o carbonato insoluble. Éstos pueden ser convertidos fácilmente en óxidos mediante calentamiento [Satterfield, 1980]. Durante el depósito de la fase activa en el método de precipitación están involucrados dos procesos: (1) precipitación de sales en los poros y en la superficie externa del soporte y (2) la interacción con el soporte [Richardson, 1989].

Una vez que se ha agregado suficiente disolución alcalina para causar la precipitación, el polvo es filtrado o separado para lavarse y remover los

iones OH^- , aniones de la sal metálica y el exceso de materia depositado en el exterior del soporte. Después del lavado, el precursor del catalizador debe ser secado para remover la humedad en exceso de los poros. Por último, la muestra se calcina para descomponer los hidróxidos y carbonatos depositados en óxidos estables [Richardson, 1989].

2.11 Caracterización de catalizadores

Una vez preparado un catalizador, es esencial poder caracterizarlo. El objetivo primordial de la caracterización es poder definir aquellas características del catalizador que son responsables o que están relacionadas con su actividad catalítica. Un segundo objetivo es permitir la reproducción de la preparación, mostrando que cada muestra preparada bajo las mismas condiciones tiene características físicas y químicas constantes. Las técnicas usadas para la caracterización van desde una determinación directa de la composición química y de la estructura de las fases en el catalizador hasta detalles de la fase activa presente en la superficie del catalizador [Ross, 2012].

La composición química de un catalizador puede ser obtenida por métodos analíticos convencionales, como gravimetría o volumetría. Sin embargo, estos métodos presentan diversos problemas, como la solubilidad parcial de los componentes a determinar, lo cual no reflejaría la concentración real de dichas especies en el catalizador. Los métodos espectroscópicos son más frecuentemente utilizados para determinar la composición de la disolución resultante del proceso de disolver la muestra por analizar, destacando la espectroscopia de emisión atómica, la espectroscopia UV-visible y la fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence, XRF) [Ross, 2012].

Otras técnicas de naturaleza física que pueden ser usadas para determinar la composición química de un catalizador son la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoemission spectroscopy, XPS), la espectroscopia auger y la microscopia electrónica (midiendo rayos X retrodispersados en una técnica conocida como análisis por energía dispersiva de rayos X, energy dispersive analysis of X-rays, EDX) [Ross, 2012].

La estructura de las fases presentes en un catalizador es una propiedad importante relacionada con su caracterización; para determinarla se puede realizar un análisis de difracción o a temperatura programada e identificar los componentes contrastándolo con aquellos de compuestos puros. Entre los métodos de difracción comunes se encuentran la difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD), difracción de electrones y difracción de neutrones [Richardson, 1989]. La difracción de rayos X puede ser usada para obtener información acerca de la estructura y composición de materiales cristalinos mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con los patrones de sustancias puras [Satterfield, 1980].

Los métodos de temperatura programada como el análisis térmico diferencial (differential thermal analysis, DTA) y el análisis térmico gravimétrico (thermal gravimetric analysis, TGA) son los más usados. El primero mide los cambios de energía conforme la muestra es escaneada en cambios de fase; el segundo registra pérdida o ganancia de peso. Comparar los patrones obtenidos con estándares es necesario para identificar a las especies presentes en la muestra. Además, se puede obtener información adicional usando atmósferas reactivas, destacando hidrógeno, oxígeno y ácido sulfhídrico. Al utilizar hidrógeno, la técnica, llamada reducción a temperatura programada (temperature programmed reduction, TPR), ofrece información sobre la reducibilidad de óxidos. Los catalizadores que

son más fáciles de reducir, por ejemplo, aquellos óxidos que se encuentren débilmente enlazados al soporte, muestran *picos* de reducción a menor temperatura [Richardson, 1989].

Por otra parte, la textura física de un catalizador o de su precursor es comúnmente determinada mediante microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM). La microscopía de barrido ha sido usada principalmente para examinar la topología de la superficie de un catalizador [Satterfield, 1980], ofreciendo una amplificación de 20 a 50 000 veces [Richardson, 1989]. Debido a que la resolución de la técnica SEM es de aproximadamente 5 nm, este método no ofrece información en una escala atómica pero brinda información valiosa respecto a la forma y tamaño de los cristales, además de poder obtener una distribución de tamaño de cristales fácilmente [Richardson, 1989].

Con la microscopía electrónica de barrido se obtienen imágenes de la superficie del catalizador, mientras que la difracción de rayos X (XRD) es predominantemente usada para el análisis de la estructura interna del catalizador. La información que puede proporcionar la técnica XRD es válida y confiable para cristales de hasta 5 nm [Richardson, 1989].

La microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy, TEM) ofrece imágenes con una amplificación de hasta un millón de veces con una resolución de 0.5 nm bajo condiciones ideales. Algunas desventajas de este método es el uso de alto vacío, la preparación de la muestra y el daño causado por el haz de electrones.

2.11.1 Termogramas de catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en alúmina

Los estudios de TPR de catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en alúmina, en los que suelen coexistir diversas especies de molibdeno, presentan perfiles de reducción complejos. Los termogramas de dichos catalizadores presentan dos picos anchos y asimétricos, de intensidad variable, con una temperatura máxima (temperatura a la cual la rapidez de reducción es máxima) de 390 °C y 740 °C, además de una zona intermedia poco resuelta [López-Cordero, Lazaro, García-Fierro, y Lopez-Agudo, 1988].

Si los catalizadores soportados se lavan con disoluciones amoniacaes, se elimina el primer pico, la zona intermedia y el segundo pico se desplaza. Por lo tanto, el primer pico (390 °C) se asigna a la reducción de especies de molibdeno oxidadas interactuando débilmente con la alúmina, como molibdeno octaédrico, Mo(oct), presente en cristalitos de MoO₃ altamente dispersos y en multicapas y, probablemente, una fracción pequeña de molibdeno polimérico en monocapa. La reducción de estas especies es parcial y no todas alcanzan un grado de reducción menor a Mo⁴⁺ [López-Cordero y col., 1988].

La zona de reducibilidad intermedia corresponde a especies de Mo(oct), principalmente de tipo polimérico, con mayor interacción con el soporte y distribuidas heterogéneamente. Por último, el pico de alta temperatura, por su asimetría y su variación cuando se realizan extracciones con soluciones amoniacaes previas al TPR, es atribuido a varias contribuciones, entre éstas, la segunda fase de reducción de algunas especies de Mo(oct) y la otra a Mo tetraédrico, Mo(th) [López-Cordero y col., 1988].

2.12 Objetivos del proyecto

La desulfuración oxidativa (ODS) de un combustible, en presencia de un catalizador sólido y un disolvente de extracción, generalmente consiste en dos pasos consecutivos: la remoción o extracción de los compuestos organoazufrados al disolvente y la oxidación de éstos a sus correspondientes sulfonas (sistema de tres fases, L-L-S) [Gomez Bernal y col., 2005]. En un proceso simplificado (dos fases, L-S) se considera que la extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diésel a la fase disolvente es rápida y dicho proceso ha ocurrido, por lo que se emplea una mezcla de los compuestos organoazufrados en acetonitrilo para evaluar únicamente la oxidación catalítica de éstos.

2.12.1 Objetivo general

Analizar el efecto de la formulación de catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en γ -Al₂O₃ en un proceso simplificado de ODS.

2.12.2 Objetivos particulares

Determinar la influencia del método de impregnación, de la naturaleza del soporte, del valor de pH de la disolución de impregnación, de las condiciones de calcinación y del porcentaje de molibdeno en el catalizador, sobre la actividad de catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en γ -Al₂O₃ para un proceso simplificado de ODS, mediante la evaluación de la reactividad de tres compuestos organoazufrados característicos de la fracción diésel.

Capítulo III

Metodología

Experimental

En este capítulo se expone la metodología utilizada para el desarrollo del proyecto de investigación. Se presenta la lista de catalizadores preparados junto con una descripción de los métodos y condiciones de preparación, además se expone el equipo utilizado para su caracterización. Luego se describe en qué consisten las pruebas de actividad de los catalizadores preparados y el equipo involucrado en su desarrollo, así como las herramientas utilizadas para seguir el curso de la reacción y verificar la presencia de agente oxidante en la mezcla reaccionante, lo cual es parte trascendental del desarrollo eficaz de las pruebas de actividad.

3.1 Preparación de catalizadores

Inicialmente, se preparó una serie de catalizadores enfocada en estudiar: métodos de impregnación, valores de pH de la disolución de impregnación, naturaleza del soporte y condiciones de calcinación. Esta serie recibe el nombre de *serie A*. La figura 3.1 muestra las variables exploradas en la preparación de los catalizadores de la serie A.

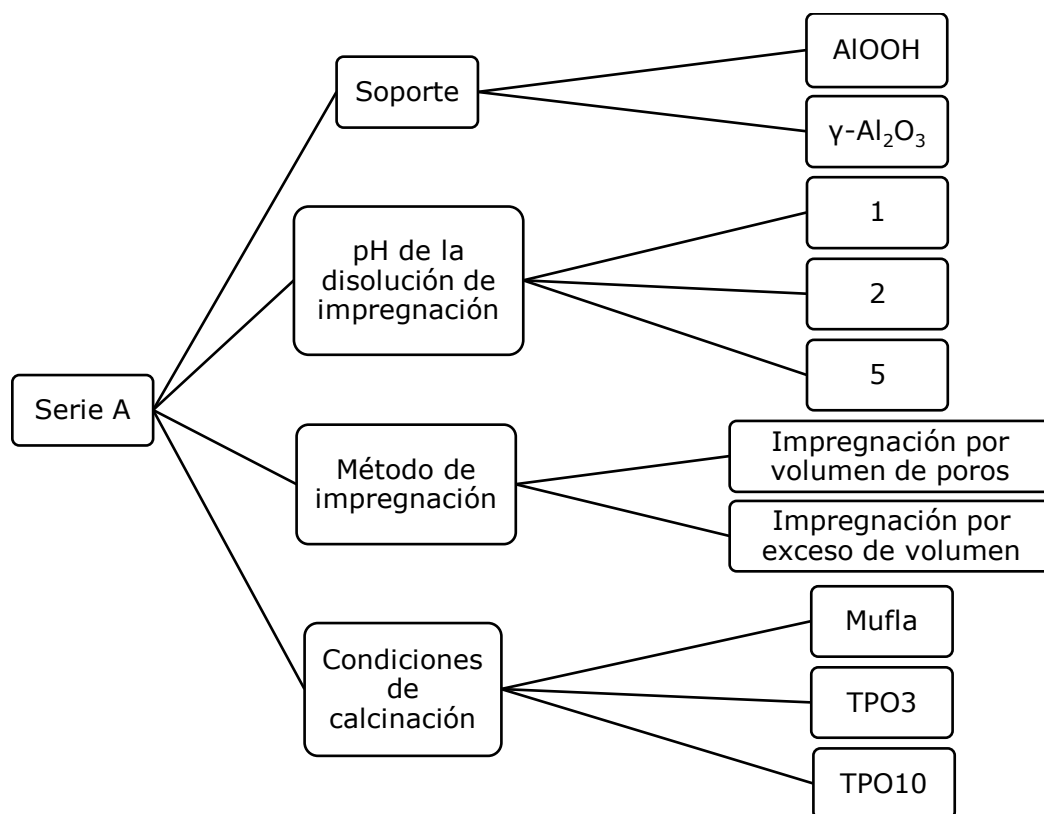


Figura 3.1. Variables estudiadas en la preparación de los catalizadores de la serie A.

Después de analizar los resultados de caracterización y pruebas de actividad de la serie A, se eligieron a los catalizadores más activos de dicha serie para volver a prepararlos y corroborar sus propiedades. Además, se incluyeron preparaciones con nuevas variables para ser estudiadas. Los catalizadores más activos de la serie A y las nuevas formulaciones forman parte de una nueva serie, la cual recibe el nombre de *serie N*. La figura 3.2 muestra las variables y alternativas exploradas en la preparación de los catalizadores de la serie N.

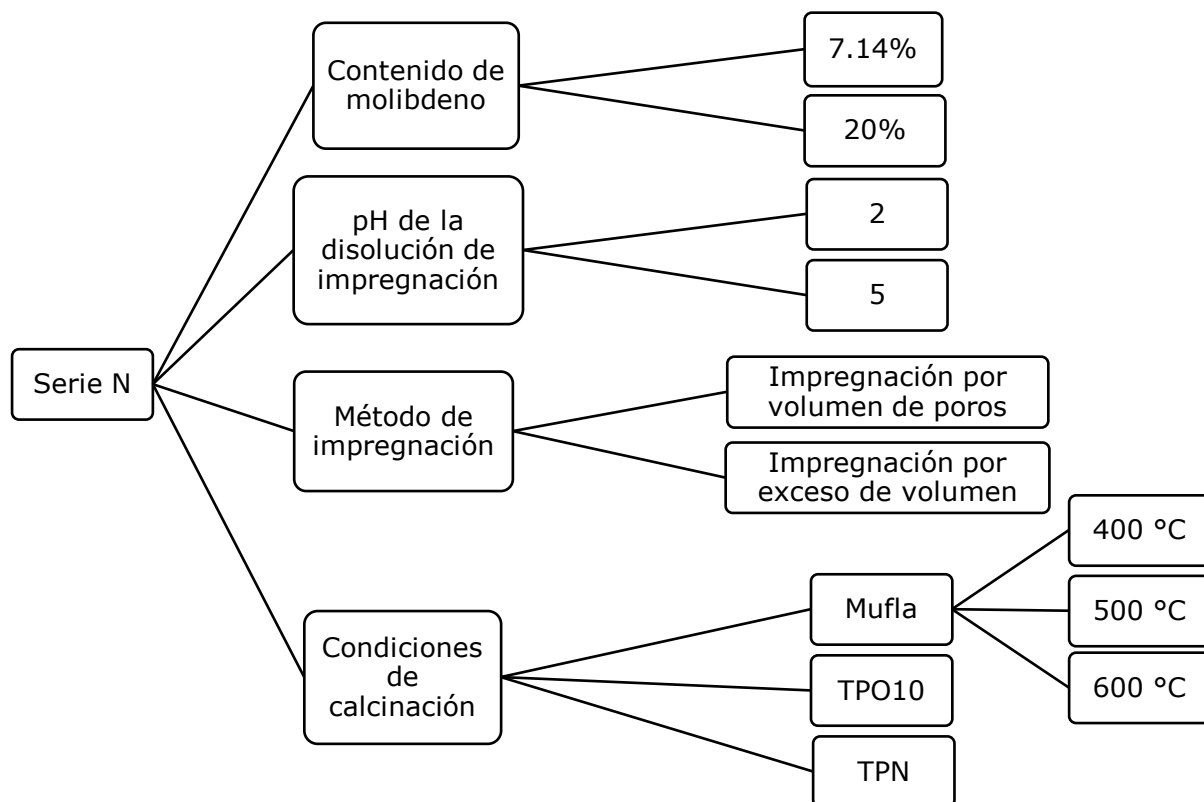


Figura 3.2. Variables estudiadas en la preparación de los catalizadores de la serie N.

En la tabla 3.1 se presenta una descripción de las condiciones de preparación de los catalizadores de las series A y N. Además se muestra la abreviatura para cada variable estudiada, la cual será utilizada en la nomenclatura de los catalizadores. Los catalizadores de ambas series se prepararon a partir de la impregnación respectiva de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en el soporte correspondiente. Posteriormente, el precursor del catalizador se dejó madurar tres horas para posteriormente ingresar a una estufa de secado durante ocho horas a una temperatura de 100 °C. Una vez seco, el precursor se calcinó a las condiciones respectivas.

Tabla 3.1. Descripción de las condiciones de preparación de los catalizadores de las series A y N.

Variable	Descripción	
Soporte	AlOOH (b)	La pseudoboehmita es un compuesto que en una atmósfera adecuada de calcinación se transforma en alúmina.
	γ -Al ₂ O ₃ (a)	Se utilizaron polvos de alúmina, cuyo volumen de poros se determinó experimentalmente (0.83 mL/g).
pH de la disolución de impregnación	1	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) se disolvió en una disolución saturada (a 20°C) de ácido oxálico con un valor de pH≈0.6 (1.06 M).
	2	HMA se disolvió en una disolución de ácido oxálico con un valor de pH de 2 (0.0118 M).
	5	HMA se disolvió en agua destilada sin ácido oxálico. El valor de pH de la disolución fue de 5.
Método de impregnación	Por volumen de poros (vp)	Se introdujo la fase activa (disolución con sal precursora) al soporte mojándolo hasta ocupar el volumen de los poros. Para impregnar 3 g de soporte, se utilizó 2.5 mL de la disolución de impregnación.
	Por exceso de volumen (x)	Se preparó 5 mL de una disolución de HMA con la concentración adecuada para obtener la carga de molibdeno propuesta y se agregó a 3 g de soporte. La disolución de impregnación inundó al soporte, observando una fase líquida encima del soporte.

Continúa tabla 3.1. Descripción de las condiciones de preparación de los catalizadores de las series A y N.

Variable	Descripción	
Condiciones de calcinación	Mufla 400 (M4)	El precursor seco se introduce a una mufla, en la cual se alcanzan 400 °C con una rampa de calentamiento de 5 °F/min (≈ 3 °C/min). El precursor permanece 4 horas a 400 °C.
	Mufla 500 (M)	Las condiciones son semejantes a las de Mufla 400 excepto por la temperatura de calcinación de la muestra, la cual es de 500 °C.
	Mufla 600 (M6)	Las condiciones son semejantes a las de Mufla 400 excepto por la temperatura de calcinación de la muestra, la cual es de 600 °C.
	TPO3 (O3)	El precursor seco se calcina en un reactor de cuarzo en forma de U en el cual pasa corriente de una mezcla de oxígeno y helio (15% de O ₂). El calentamiento inicia a temperatura ambiente hasta 500 °C a 5 °F/min (≈ 3 °C/min). La muestra permanece 4 h a 500 °C.
	TPO10 (O10)	Condiciones semejantes a TPO3 excepto que la rampa de calentamiento es de 10 °C/min.
	TPN (N2)	Condiciones semejantes a TPO3 excepto que el flujo de oxígeno y helio se cambia por nitrógeno puro (99.99%).
Contenido de molibdeno	7.14% (7)	El contenido nominal de molibdeno del catalizador es de 7.14% en peso.
	20% (20)	El contenido nominal de molibdeno del catalizador es de $\sim 20\%$ en peso.

En las tablas 3.2 y 3.3 se muestran los catalizadores de las series A y N, respetivamente. En dichas tablas se indica cómo fue preparado cada catalizador, además de su nomenclatura. El nombre de cada catalizador está formado por la serie a la que pertenece y por las abreviaturas de las condiciones en las que fue preparado (tabla 3.1). Por ejemplo, en el nombre del catalizador A-5vpO10, la letra A indica que pertenece a las serie A, el número 5 es la abreviatura correspondiente al pH de la disolución de impregnación, la abreviatura vp se refiere al método de impregnación, y la abreviatura O10 corresponde al método de calcinación.

En el nombre del catalizador, para la serie A, sólo se especificó el soporte si es pseudoboehmita y para la serie N, la composición de molibdeno si es de 20%, por lo que se omite la abreviatura en el nombre para alúmina y para la composición de 7.14%. Todos los catalizadores de la serie A se prepararon al 7.14% en masa de molibdeno, mientras que todos los catalizadores de la serie N se soportaron en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.2. Catalizadores de la serie A.

Catalizador	Soporte (1)	pH de la disolución de impregnación	Método de impregnación (2)	Condiciones de calcinación (3)
A-1vpM	a	1	vp	M
A-2vpM	a	2	vp	M
A-5vpM	a	5	vp	M
A(b)-1xM	b	1	x	M
A-1xM	a	1	x	M
A-5vpO10	a	5	vp	O10
A-1xO10	a	1	x	O10
A-1xO3	a	1	x	O3
A(b)-1xO10	b	1	x	O10

(3) Con mufla (M) u oxidación a temperatura programada a ~3 °C/min (O3) y 10 °C/min (O10)

(2) Volumen de poros (vp) o exceso de volumen (x)

(1) Alúmina (a) o pseudoboehmita (b)

Tabla 3.3. Catalizadores de la serie N.

Catalizador	Contenido de molibdeno (% en peso)	pH de la disolución de impregnación	Método de impregnación	Condiciones de calcinación
N-5vpM	7	5	vp	M
N-5vpO10	7	5	vp	O10
N-2vpM	7	2	vp	M
N-2vpO10	7	2	vp	O10
N-1xM	7	1	x	M
N-1xO10	7	1	x	O10
N(20)-1xM	20	1	x	M
N(20)-1xO10	20	1	x	O10
N-5vpN2	7	5	vp	N2
N-1xM4	7	1	x	M4
N-1xM-2	7	1	x	M
N-1xM6	7	1	x	M6

(2) A 400 °C en mufla (M4), a 500 °C en mufla (M), a 600 °C en mufla (M6) u oxidación a temperatura programada a 10 °C/min (O10)

(1) Volumen de poros (vp) o exceso de volumen (x)

3.2 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores de ambas series fueron caracterizados para obtener información sobre su composición química, superficie y estructura de la fase activa (MoO_3). Para determinar la composición química, se realizó un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) cuando se tomó una muestra del catalizador para obtener información de la superficie mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Mediante el uso de la técnica TPR se determinó la estructura de la fase activa (MoO_3).

Las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido fueron tomadas por un microscopio Jeol JSM-5900 LV equipado con un sistema de análisis elemental de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La reducción a temperatura programada (TPR) fue realizada en un equipo ensamblado en la UNICAT. Este equipo consiste en un reactor de cuarzo en forma de U, un detector de conductividad térmica (thermal conductivity detector, TCD) y un equipo de calentamiento. La muestra por analizar se coloca en el reactor, al cual se alimenta una mezcla de H_2/Ar (30% H_2 V/V) a un flujo constante ($26 \text{ cm}^3/\text{min}$). Una vez estabilizado el sistema, se inicia el calentamiento a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta técnica se llevó a cabo a presión atmosférica.

3.3 Pruebas de actividad catalítica

El objetivo de las pruebas de actividad catalítica es evaluar el desempeño de los catalizadores de óxido de molibdeno (VI) soportados en alúmina en reacciones de desulfuración oxidativa de tres compuestos organoazufrados. Estos compuestos están presentes en el diésel comercial y difícilmente se logran remover mediante HDS, motivo por el cual se les

conoce como especies refractarias o recalcitrantes. En las reacciones de desulfuración oxidativa, las moléculas refractarias DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se convierten en DBTO₂, 4-MDBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂, respectivamente. En la figura 3.3 se presenta la estructura de las moléculas refractarias involucradas en las pruebas de actividad, mientras que en la figura 3.4 se observan las reacciones de desulfuración oxidativa de dichas moléculas.

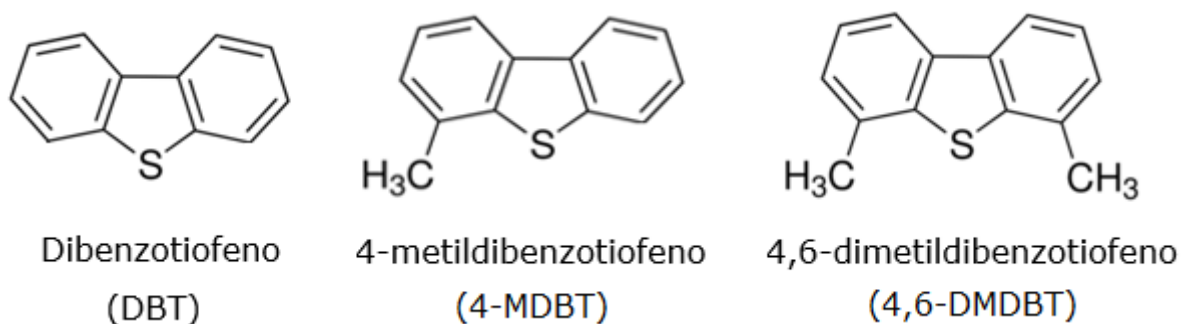


Figura 3.3. Moléculas refractarias involucradas en las pruebas de actividad.

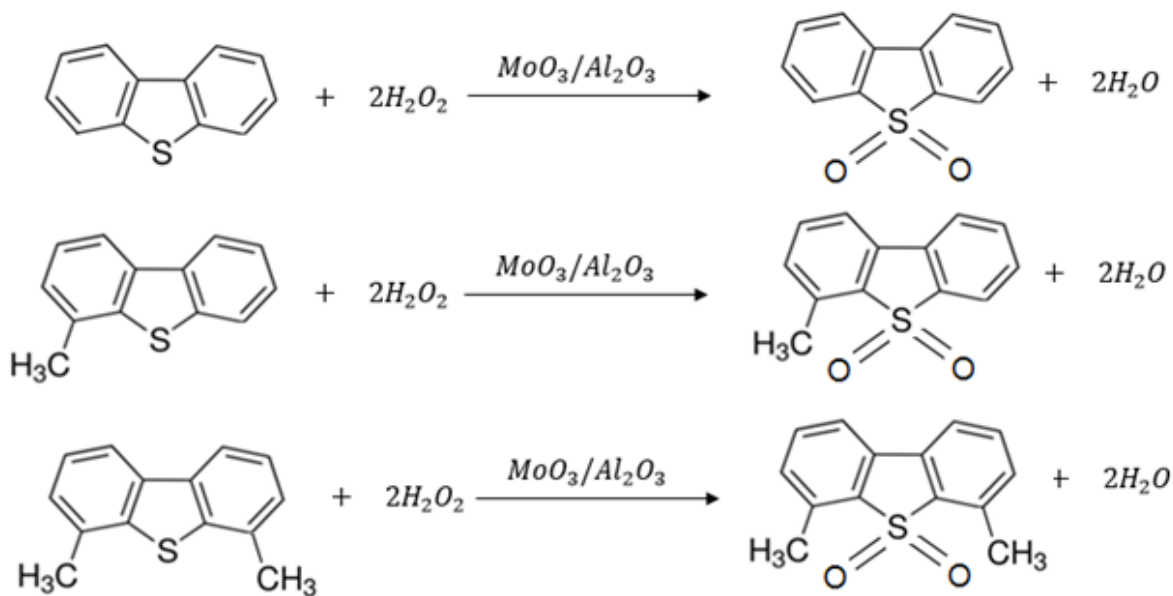


Figura 3.4. Reacciones de desulfuración oxidativa involucradas en las pruebas de actividad.

Para llevar a cabo las pruebas de actividad, se simplificó el concepto de ODS, omitiendo la extracción de los compuestos organoazufrados del combustible al disolvente de extracción. Se preparó una disolución con 597 ppm de azufre con los compuestos organoazufrados refractarios en acetonitrilo (DBT, 216 ppm; 4-MDBT, 196 ppm y 4,6-DMDBT, 185 ppm). De dicha disolución, se tomaron 50 mL y se colocaron en un reactor por lotes de vidrio (en el cual previamente se añadió 0.1 g de catalizador) provisto de un agitador mecánico y se operó isotérmicamente (60 °C) a presión atmosférica durante 90 minutos. El sistema de reacción cuenta con un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. La figura 3.5 corresponde a un esquema simplificado del sistema reaccionante.

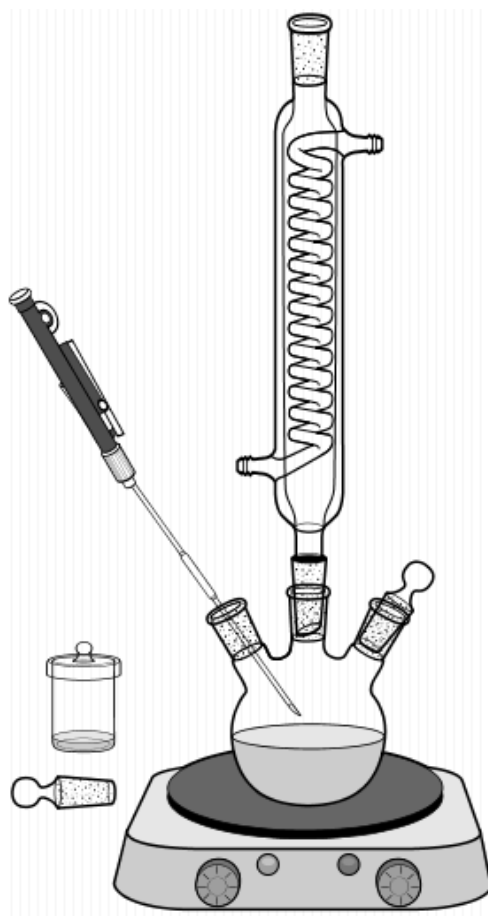


Figura 3.5. Esquema simplificado del sistema reaccionante.

La reacción se inició al agregar 0.5 mL de peróxido de hidrógeno (30% V/V), y esta cantidad se volvió a agregar al minuto 15, 30 y 60 cuando la relación molar O/S se encontraba debajo de 6, esto para asegurar la presencia del agente oxidante. Para verificar la relación molar O/S, se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno mediante yodometría (ver apéndice III).

Para seguir el curso de la reacción, se tomó una alícuota de ~0.2 mL del reactor a los 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción. Esta alícuota fue analizada en un cromatógrafo de gases (GC-FID) HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA (Goma de Metil Silicona, 50 m x 0.2 mm x 0.5 µm de espesor de película) de 50 m. Los productos de reacción y reactivos fueron fácilmente identificados por su tiempo de retención y corroborados en un GC con detector PFPD (Varian CP-3800) y con un espectrómetro de masas (GC-MS, HP G/1800B).

Para evaluar la actividad de los catalizadores se definió la producción de sulfona (P), en porcentaje, como la relación entre la cantidad de sulfona (a un tiempo t) respecto a la cantidad inicial del compuesto dibenzotiofénico por cien:

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

El siguiente capítulo expone los resultados de la caracterización de los catalizadores y de las pruebas de actividad. Además, se ofrece una discusión de estos resultados, analizando cada variable involucrada en el proyecto. Al final de dicho capítulo, se presentan los resultados de una formulación que surgió después de examinar cada variable y que presentó alta actividad catalítica.

Capítulo IV

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados del proyecto, además de ofrecer una discusión de los mismos. Este apartado inicia con las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, seguido de los resultados de la composición química de los catalizadores. Enseguida se muestran las secciones relacionadas con el análisis de las variables en la preparación de catalizadores, observando termogramas y los resultados de las pruebas de actividad catalítica, los cuales están representados por la producción de las sulfonas de los compuestos organoazufrados DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

4.1 Caracterización de catalizadores mediante SEM-EDX

Los catalizadores de ambas series fueron caracterizados mediante SEM-EDX. En la microscopía electrónica de barrido (SEM), una zona de la superficie del catalizador fue analizada, obteniendo una micrografía en la cual se observa la forma y tamaño de las partículas en dicha zona. Además, esta técnica nos permite obtener la distribución elemental en la zona analizada, por lo que se incluyen micrografías en las que se distinguen cómo están distribuidos los elementos. Es de suma importancia conocer la forma y tamaño de los cristales, asimismo la naturaleza química de la superficie

de un catalizador, debido a que sobre la misma se lleva a cabo la reacción química. La figura 4.1 muestra las micrografías de los catalizadores A-1vpM, A-2vpM, A-5vpM, A(b)-1xM y A-1xM, respectivamente.

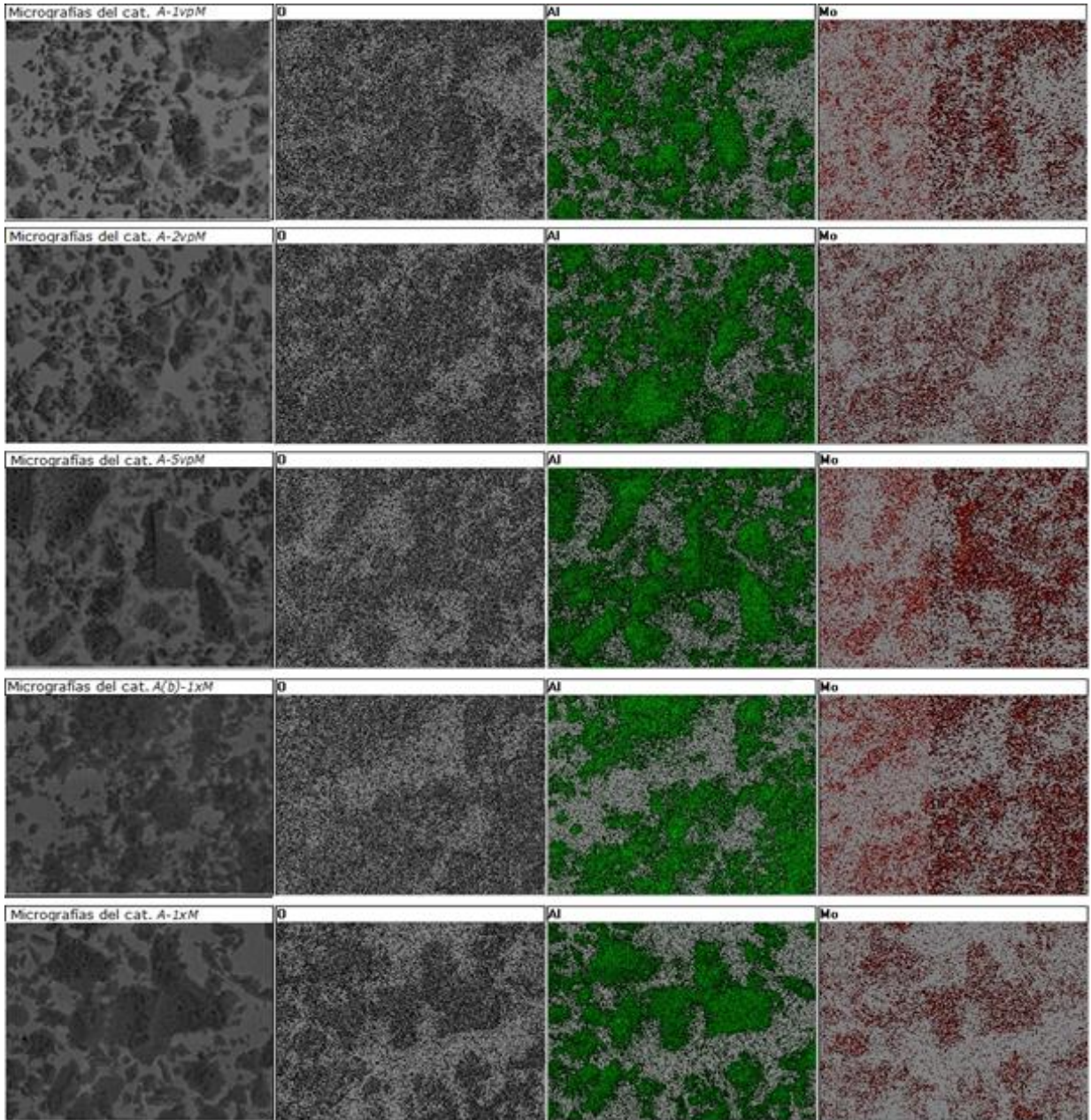


Figura 4.1. Micrografías de catalizadores de las serie A. De arriba hacia abajo, A-1vpM, A-2vpM, A-5vpM, A(b)-1xM y A-1xM.

Las micrografías presentadas en la figura 4.1 corresponden a cinco catalizadores de la serie A. El resto de los catalizadores no fue analizado mediante SEM-EDX, puesto que el contenido real de molibdeno es el mismo para determinados catalizadores: el catalizador A-5vpO10 fue preparado a partir del mismo precursor que el A-5vpM, la única diferencia es el método de calcinación, por lo que el contenido de molibdeno de ambos catalizadores es el mismo. El caso del catalizador A-5vpO10 con el A-5vpM es el mismo que para los catalizadores A-1xO10 con el A-1xM, A-1xO3 con el A-1xM y el A(b)-1xO10 con el A(b)-1xM.

En la figura 4.1 se observa, por renglones, cuatro micrografías del mismo catalizador. De izquierda a derecha, la primera corresponde a una imagen de la zona analizada, la segunda, a un mapeo sobre dicha zona en la que las secciones de color negro representan oxígeno, mientras que en la tercera y la cuarta, los colores verde y rojo representan aluminio y molibdeno, respectivamente. En todos los catalizadores se observa una distribución uniforme de molibdeno sobre el soporte, lo cual es un reflejo de una preparación exitosa. De manera indirecta, se puede afirmar que los catalizadores 6A, 7A, 8A y 9A se prepararon de manera exitosa debido a que fueron preparados a partir de los mismos precursores que el resto de los de la serie.

El análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) llevado a cabo sobre una zona del catalizador nos permitió conocer la composición superficial de los catalizadores. La tabla 4.1 muestra el contenido de molibdeno de los catalizadores de la serie obtenida mediante SEM-EDX. El contenido nominal de molibdeno de todos los catalizadores de la serie A es de 7.13 %. De acuerdo con la tabla 4.1, en los catalizadores 1A y 2A se observa una disminución en el contenido de molibdeno respecto al nominal, sin embargo, los valores se encuentran en un rango aceptable. El resto de los

catalizadores presenta un contenido aproximado al nominal, con lo cual se puede afirmar que fueron preparados adecuadamente.

Tabla 4.1. Contenido de molibdeno de acuerdo con SEM-EDX de la serie A de catalizadores.

Catalizador	Contenido de molibdeno de acuerdo con SEM-EDX (%)
A-1vpM	5.64
A-2vpM	6.00
A-5vpM	6.76
A(b)-1xM	7.06
A-1xM	6.47

En la figura 4.2 se muestran las micrografías correspondientes a catalizadores de la serie N. De la misma manera que en la serie A, se muestran las micrografías sólo de algunos catalizadores, puesto que hay algunos que se prepararon a partir del mismo precursor y que se calcinaron en diferentes condiciones, pero que tienen el mismo contenido de molibdeno. Los catalizadores N-5vpM, N-5vpO10 y N-5vpN2 se prepararon a partir del mismo precursor, caso en el que también están los catalizadores N-2vpM y N-2vpO10; los catalizadores N-1xM, N-1xO10, N-1xM4, N-1xM y N-1xM6; y por último, los catalizadores N(20)-1xM y N(20)-5xO10.

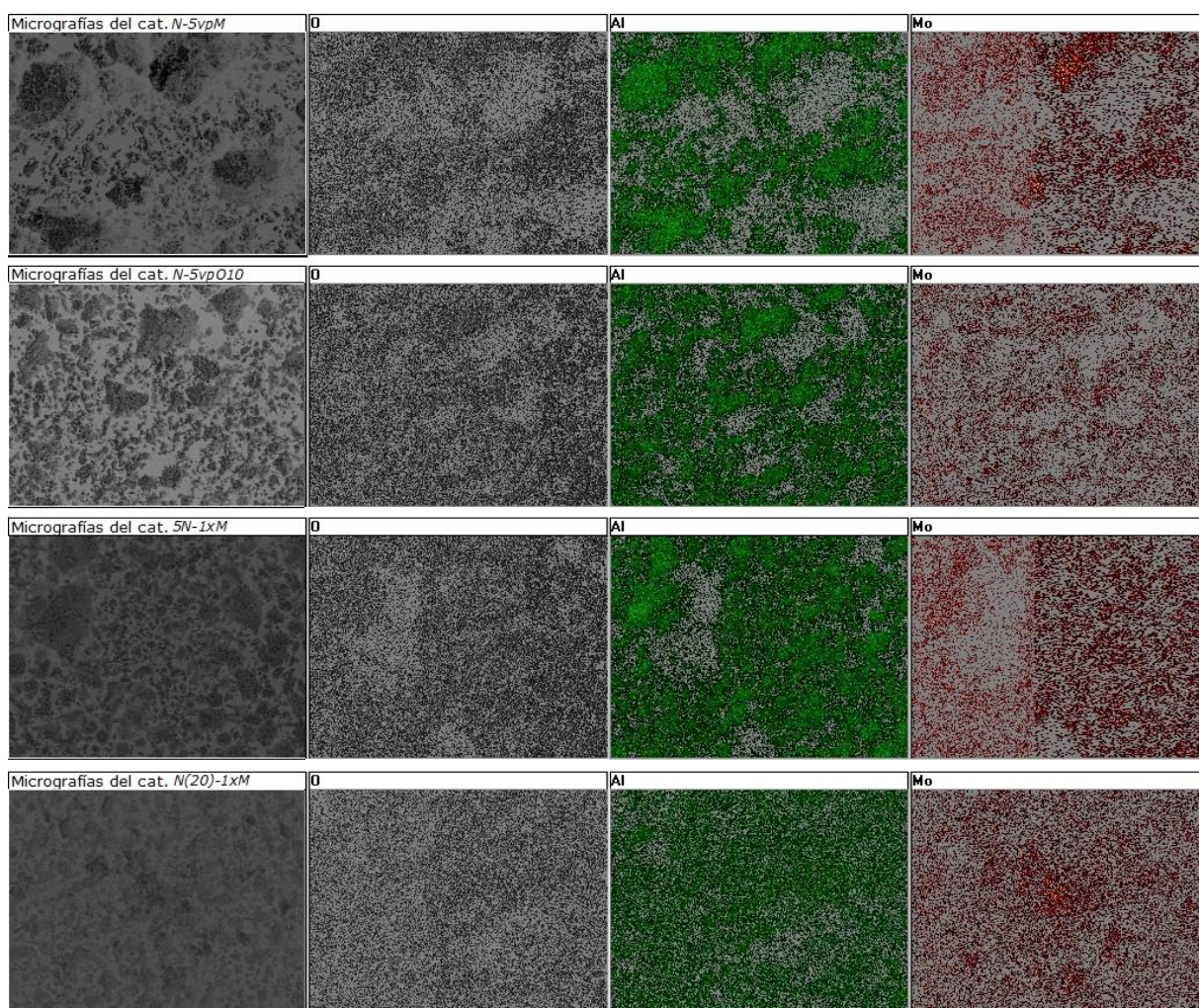


Figura 4.2. Micrografías de catalizadores de las serie N. De arriba hacia abajo, N-5vpM, N-5vpO10, 5N-1xM y N(20)-1xM.

Las micrografías de la figura 4.2 se presentan de la misma manera que en la figura 4.1 (Serie A), la micrografía de la zona analizada y los mapeos correspondientes en el orden mencionado previamente. De acuerdo con la figura 4.2, se puede concluir que la dispersión de molibdeno en el soporte para todos los catalizadores es uniforme, lo cual indica una preparación exitosa.

La tabla 4.2 muestra el contenido nominal de molibdeno de los catalizadores de la serie N y el contenido determinado mediante SEM-EDX.

Tabla 4.2. Contenido nominal y real de molibdeno de los catalizadores de las serie N.

Catalizador	Contenido nominal de molibdeno (%)	Contenido real de molibdeno (%)
N-5vpM	7.13	8.42
N-2vpM	7.13	8.28
N-1xM	7.13	7.91
N(20)-5xM	20	19.83

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 4.2, el catalizador con bajo contenido de molibdeno preparado mediante impregnación por exceso de volumen (N-1xM), y cuyo contenido de molibdeno también corresponde a N-1xO10, N-1xM4, N-1xM y N-1xM6, se acerca más al valor nominal respecto a aquellos preparados mediante el método de impregnación por volumen de poros. Sin embargo, el contenido obtenido en ambos casos es aceptable para los fines del proyecto. Además, se presenta el contenido de molibdeno del catalizador N(20)-5xO10, el cual se propuso preparar con un alto contenido de molibdeno, al menos el doble de los de baja carga.

4.2 Reducción a temperatura programada (TPR) y actividad catalítica

En esta sección se muestran los termogramas de los catalizadores de ambas series y los resultados de las pruebas de actividad catalítica. Los termogramas ofrecen información acerca del tipo de especies de molibdeno presentes en el catalizador, mientras que las pruebas de actividad permiten evaluar la eficiencia del catalizador. Los resultados en esta sección se agrupan de acuerdo a las variables analizadas en la preparación de los catalizadores.

Cabe destacar que la temperatura a la que corresponde el valor máximo de la señal del TCD en los termogramas depende fuertemente de las condiciones en las que se lleve a cabo la reducción, por lo que dicha temperatura no es la misma que la reportada por López-Cordero y colaboradores en 1988. Sin embargo, de acuerdo con trabajos previos en el grupo de investigación [Cedeño-Caero y col., 2014], los termogramas obtenidos son característicos de catalizadores de molibdeno soportado en alúmina.

4.2.1 Soporte

En la serie A se propuso analizar el efecto de usar un precursor de alúmina sobre la actividad catalítica de óxido de molibdeno soportado. Dicha propuesta surge de buscar que los precursores del soporte y de la fase activa se calcinen al mismo tiempo, lo cual generará mayor interacción entre éstos, y como consecuencia se prevenga la lixiviación del material activo e incremente la actividad del catalizador.

Al examinar los resultados de las pruebas de actividad, se encontró que la producción de sulfonas de los tres compuestos refractarios fue

prácticamente la misma para los catalizadores A(b)-1xM y A-1xM. Los catalizadores antes mencionados se prepararon sobre pseudoboehmita y alúmina, respectivamente, asignando al resto de las variables características constantes. La producción de sulfonas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT al minuto 60 fue de aproximadamente 60%, 40% y 15% para ambos catalizadores.

A pesar de no distinguir diferencias significativas en los resultados de las pruebas de actividad, los termogramas de los catalizadores involucrados en este análisis presentan ligeras diferencias. En la figura 4.3 se muestran los termogramas citados.

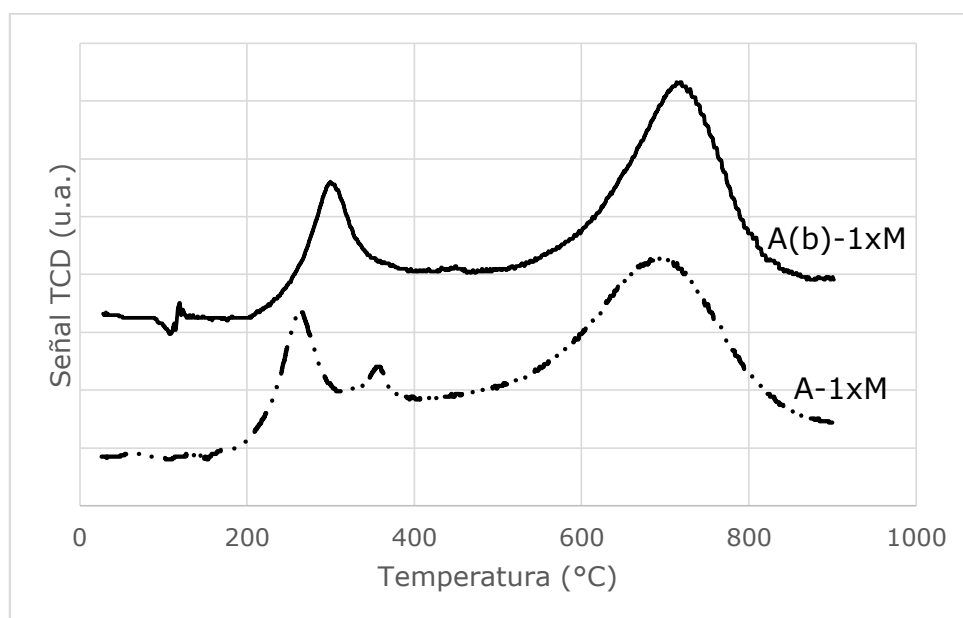


Figura 4.3. Termogramas de los catalizadores A-1xM y A(b)-1xM, soportados en alúmina y en pseudoboehmita respectivamente.

Como se puede apreciar en la figura 4.3, el termograma del catalizador preparado sobre pseudoboehmita, A(b)-1xM, presenta un ligero desplazamiento en los picos de reducción respecto al soportado en alúmina, lo cual indica que las especies de molibdeno en el catalizador A(b)-1xM podrían estar interactuando con mayor fuerza con el soporte y por lo tanto,

presentar mayor actividad. No obstante, esta diferencia no se ve reflejada en las pruebas de actividad, por lo que el desplazamiento (~ 30 °C) de ambos picos del termograma de A(b)-1xM no es atribuible a mayores interacciones entre la fase activa y el soporte. Este desplazamiento puede ser producto de una variación en las condiciones en las que se llevó la reducción del catalizador A(b)-1xM respecto a la reducción de A-1xM.

En tanto a las similitudes entre los termogramas mostrados en la figura 4.3, se observa que la proporción entre el área de los picos es parecida en ambos catalizadores. Dicha área está relacionada con el consumo de hidrógeno en la reducción de las especies presentes en la muestra, por lo que se puede inferir que en ambos catalizadores se tiene la misma cantidad de especies activas. Por otro lado, existe una notable disminución de especies poliméricas en el catalizador A-1xM (segundo pico de reducción a baja temperatura, ~ 360 °C), lo cual, una vez determinado que no hay diferencia en la producción de sulfonas, nos lleva a la conclusión de que dichas especies no participan como material activo en la ODS.

4.2.2 pH de la disolución de impregnación

En la serie A, se cuenta con tres catalizadores preparados a partir de disoluciones de impregnación con distintos valores de pH: 0.6 (A-1vpM), 2 (A-2vpM) y 5 (A-5vpM), manteniendo las restantes variables como constantes. La figura 4.3 corresponde a los termogramas de los catalizadores antes mencionados.

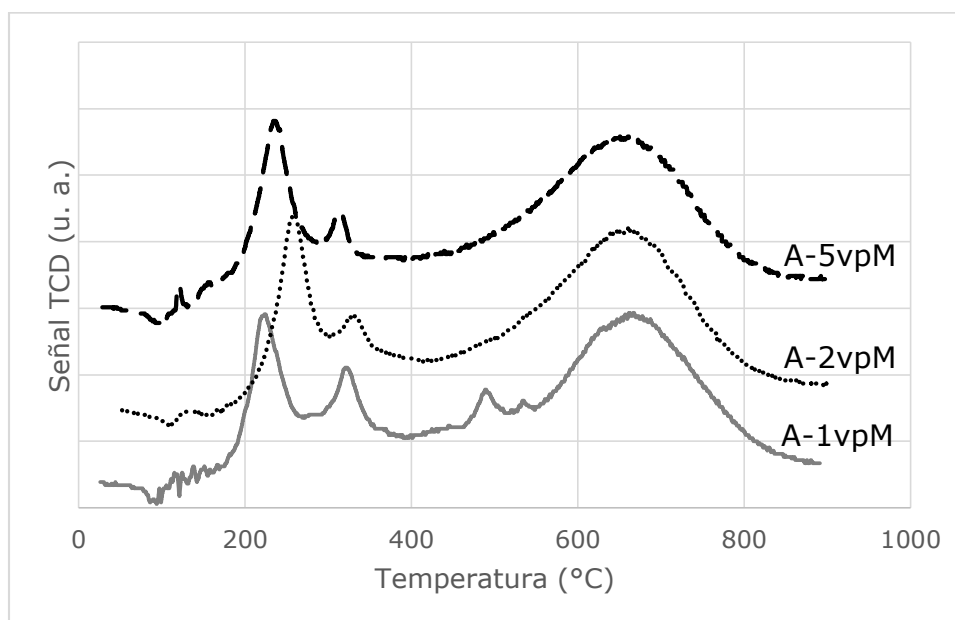


Figura 4.4. Termogramas de los catalizadores A-1vpM, A-2vpM y A-5vpM, preparados con disoluciones de impregnación con pH de ~0.6, 2 y 5, respectivamente.

En los termogramas de la figura 4.4 aparecen dos zonas de reducción, a baja y alta temperatura. En la zona de reducción a baja temperatura, observamos que el primer pico de reducción del catalizador A-2vpM presenta un desplazamiento respecto a los otros catalizadores, lo cual indica que las especies octaédricas de este catalizador se encuentran ancladas al soporte con mayor fuerza. La zona de reducción de alta temperatura para los tres catalizadores es semejante, caracterizada por presentar el valor máximo de la señal a la misma temperatura, y en la forma y tamaño del pico.

En las pruebas de actividad, se puede distinguir una diferencia significativa en la producción de sulfonas cuando se utilizan catalizadores preparados a partir de una disolución de impregnación a la que se le ha adicionado ácido oxálico. En la figura 4.4 se muestra una gráfica comparativa de la producción de la sulfona de dibenzotiofeno usando los catalizadores A-1vpM, A-2vpM y A-5vpM.

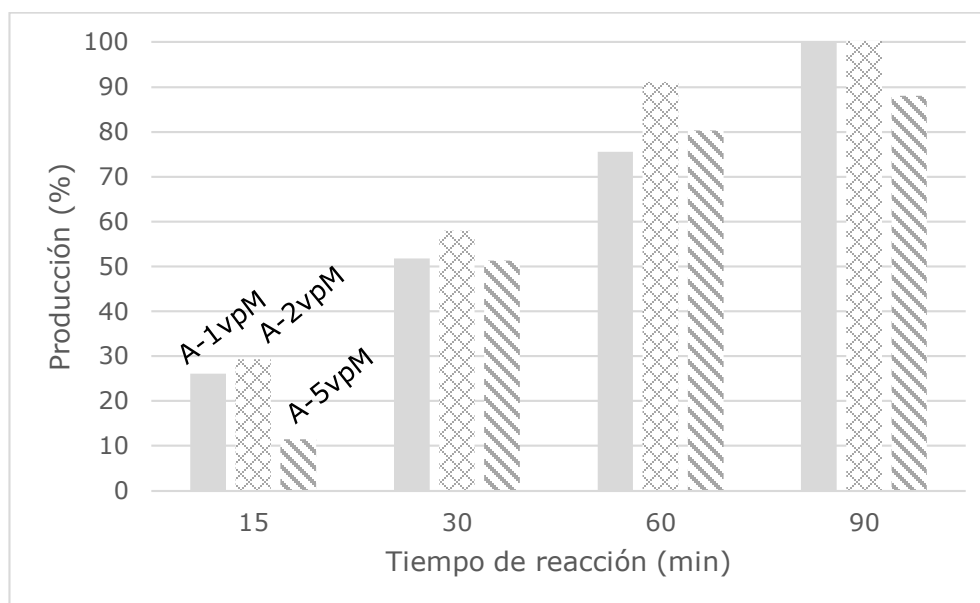


Figura 4.5. Producción de DBTO₂ utilizando los catalizadores A-1vpM, A-2vpM y A-5vpM.

De acuerdo con la figura 4.5, la producción de DBTO₂ cuando se utiliza el catalizador A-5vpM se encuentra por debajo de la correspondiente para los otros catalizadores. Respecto a los catalizadores preparados con ácido oxálico en la disolución de impregnación, existe una ligera diferencia en la producción de la sulfona. Al comparar los termogramas de los catalizadores A-1vpM y A-2vpM, observamos que las especies octaédricas de molibdeno se encuentran interactuando con mayor fuerza en el catalizador A-2vpM, lo cual respalda la diferencia en actividad entre dichos catalizadores.

La tendencia en la producción de las sulfonas de 4-MDBT y 4,6-DMDBT corresponde a la del DBT. Cabe destacar que la mayor producción de las sulfonas de 4-MDBT y 4,6-DMDBT al minuto 90 se alcanzó con el catalizador A-2vpM, obteniéndose 63% y 37%, respectivamente.

Para estudiar más a fondo la diferencia encontrada entre catalizadores impregnados con disoluciones con y sin ácido oxálico, se volvieron a preparar los catalizadores A-2vpM y A-5vpM, los cuales forman parte de la

serie N (N-2vpM y N-5vpM). Los termogramas correspondientes a los catalizadores N-2vpM y N-5vpM presentan las zonas de reducción características de catalizadores de molibdeno soportados en alúmina. Estos termogramas se muestran en la figura 4.6.

Los picos del termograma del catalizador N-2vpM no sufrieron desplazamientos respecto a su correspondiente de la serie A, no obstante, los picos del termograma del catalizador N-5vpM se desplazaron 40°C hacia el lado positivo del eje de temperatura respecto a su correspondiente de la serie A, excepto el pico de la reducción a alta temperatura (>650°C), el cual se desplazó 20°C. Dichos desplazamientos sugieren que al volver a preparar el catalizador sin ácido oxálico, las especies de molibdeno se anclaron con mayor fuerza al soporte.

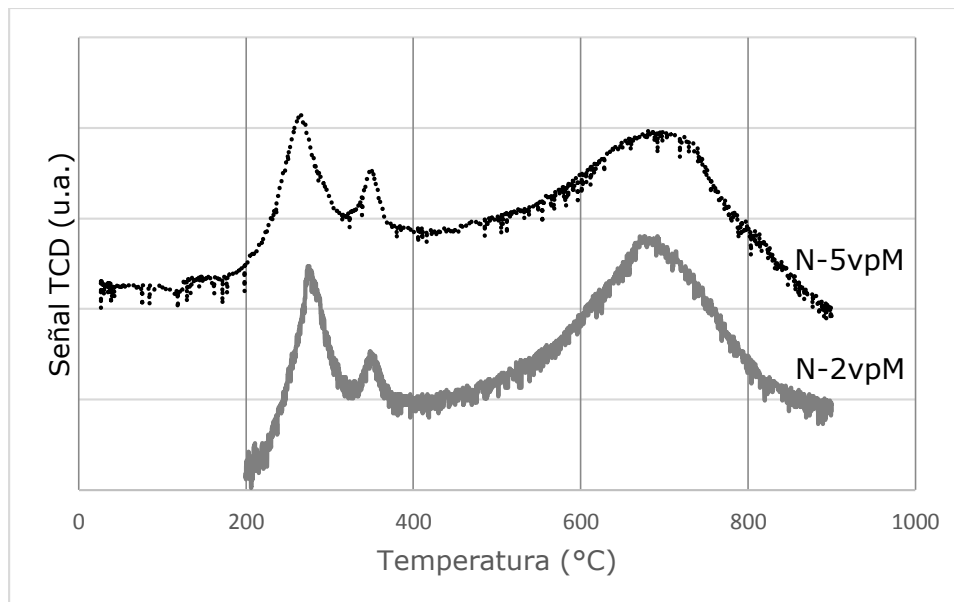


Figura 4.6. Termogramas de los catalizadores N-2vpM y N-5vpM, preparados con una disolución de impregnación con pH de 2 y 5, respectivamente.

Al incrementar la magnitud de las fuerzas de interacción, se puede presentar en menor grado la lixiviación de la fase activa. De acuerdo con trabajos previos [Cedeño-Caero y Alvarez-Amparan, 2014], el material lixiviado de un catalizador de molibdeno sobre alúmina presenta actividad catalítica homogénea, sin embargo no contribuye en la misma proporción que el material soportado.

El área bajo la curva de los termogramas nos indica el consumo de hidrógeno de la muestra, y en el caso de los catalizadores que se volvieron a preparar, dicha área se incrementó respecto a los de la serie A. Este incremento indica la presencia de una mayor cantidad de especies de molibdeno lo cual causó un incremento en la actividad de los catalizadores de la serie N. Al revisar el resultado de la técnica SEM-EDX, observamos que el catalizador A-5vpM posee 6.76% de molibdeno mientras que su correspondiente de la serie N, 8.42%, razón que justifica el incremento en el consumo de hidrógeno de la muestra en la reducción a temperatura programada, y por tanto, el aumento de actividad.

A pesar del cambio en actividad de los catalizadores de la serie N respecto a sus correspondientes de la serie A por el aumento de material activo, el efecto de preparar los catalizadores agregando ácido oxálico sigue presente. La figura 4.7 muestra los valores de producción de la sulfona de 4,6-DMDBT para los catalizadores de la serie N estudiados en este apartado. La tendencia en la producción de las sulfonas de DBT y 4-MDBT corresponde a la del 4,6-DMDBT. Cabe destacar que se alcanzó una producción del 100% las sulfonas de DBT y 4-MDBT al minuto 60 con el catalizador N-2vpM, mientras que con el catalizador N-5vpM, se obtuvo una producción del 100% y del 80% para DBT y 4-MDBT, respectivamente, al minuto 60.

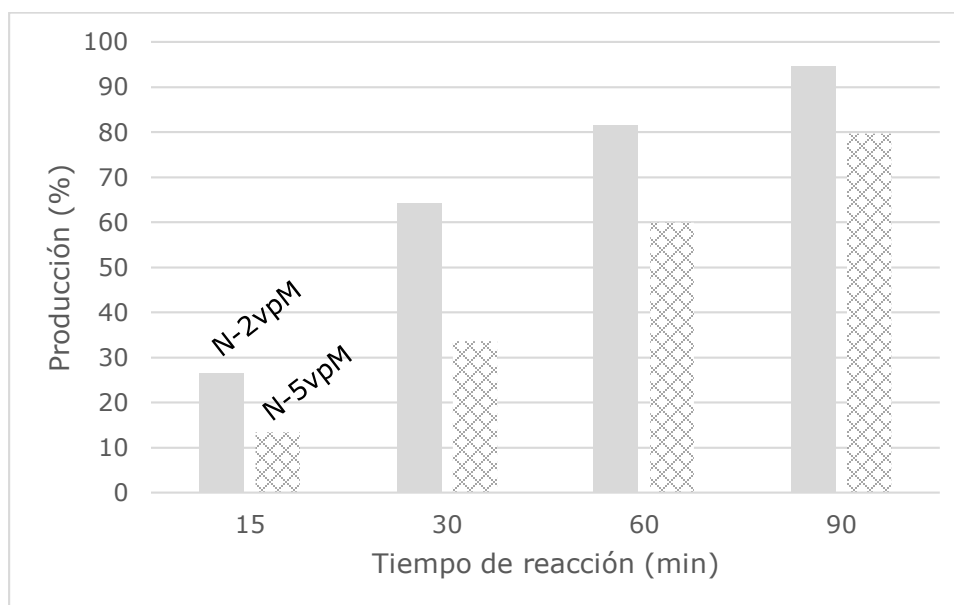


Figura 4.7. Producción de 4,6-DMDBTO₂ con los catalizadores N-2vpM y N-5vpM.

El contraste de la producción de sulfona entre aquellos catalizadores que fueron preparados con y sin ácido oxálico es indiscutible. De acuerdo con trabajos previos [Cedeño-Caero y col., 2014], al utilizar ácido oxálico en la preparación, se promueve la formación de especies Mo⁶⁺(oct) ancladas fuertemente al soporte. La naturaleza de esta interacción se debe a una redisolución de la alúmina en la etapa de impregnación, dando como resultado especies precursoras que interactúan como mayor fuerza con el material activo. Cuando las especies activas se encuentran ancladas al soporte, presentan mayor actividad catalítica que cuando se encuentran lixiviadas en el medio reaccionante.

4.2.3 Método de impregnación

Para introducir el precursor de la fase activa al soporte se utilizaron dos métodos de impregnación de la disolución que contiene dicha sustancia: impregnación incipiente e impregnación húmeda. La comparación entre los

catalizadores A-1vpM y A-1xM permite distinguir las diferencias entre los métodos de impregnación empleados; en la figura 4.8 se muestran los termogramas de estos catalizadores.

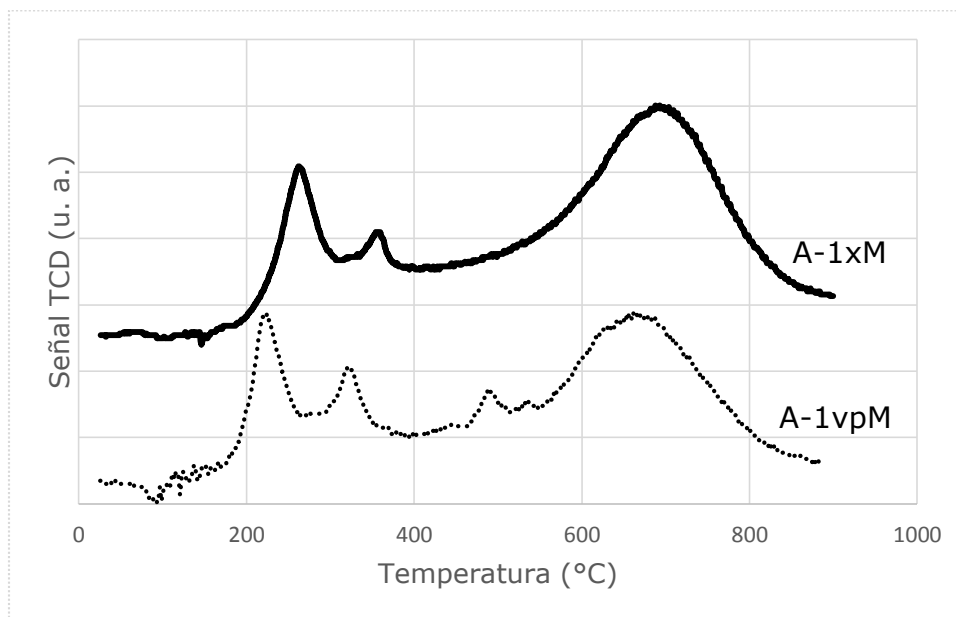


Figura 4.8. Termogramas de los catalizadores A-1xM y A-1vpM, preparados mediante impregnación húmeda e incipiente, respectivamente.

En la figura 4.8 se observa que los picos de reducción del catalizador A-1xM están desplazados hacia temperaturas más elevadas respecto al catalizador A-1vpM. Sin embargo, al revisar más a fondo el termograma del catalizador A-1xM se determinó que su desplazamiento no puede ser asociado a una mayor interacción de la fase activa con el soporte debido a que los tres picos están desplazados la misma magnitud (~ 40 °C) respecto a A-1vpM. Este desplazamiento puede atribuirse a variantes en las condiciones en las que se llevó a cabo la reducción de los catalizadores. Considerando este efecto, la ubicación de los picos podría ser muy semejante en ambos termogramas y no se encuentran diferencias significativas entre ellos. Por otro lado, alrededor de 500 °C, el termograma de A-1vpM presenta un pico que no exhibe el otro termograma, el cual

puede ser atribuido a la reducción de especies de $\text{Mo}^{4+}(\text{oct})$ que están ancladas con menor fuerza en este catalizador respecto a A-1xM.

A pesar de que no se presentan grandes diferencias en los termogramas de A-1vpM y A-1xM, la actividad catalítica es distinta. La figura 4.9 muestra la producción de DBTO_2 con estos catalizadores, cuya tendencia corresponde a la del 4-MDBTO₂ y a la del 4,6-DMDBTO₂.

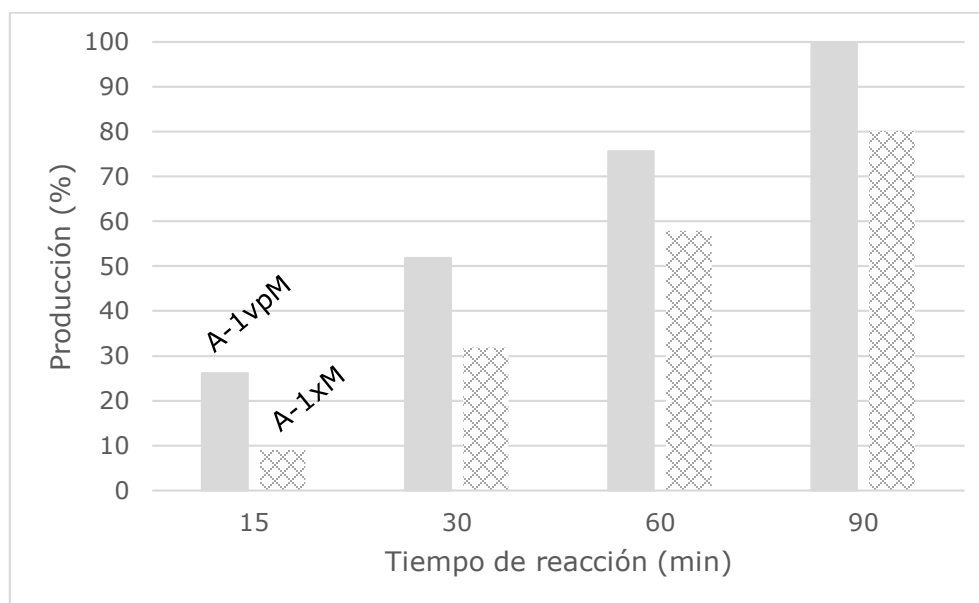


Figura 4.9. Producción de la sulfona de DBT con los catalizadores A-1vpM y A-1xM.

En la figura 4.9, se observa un gran contraste en la producción de DBTO_2 . Esta diferencia puede estar asociada a la lixiviación de fase activa en el catalizador A-1xM. Durante la preparación en exceso, parte del material activo permanece en la disolución que no llega a los poros; este material llegará eventualmente al soporte, sin embargo, se colocará encima del resto de la fase activa que está interactuando directamente con el soporte y es más propenso a ser lixiviado debido a su pobre interacción con el soporte. El material lixiviado presenta actividad catalítica, no obstante, su aportación a la actividad global es menor respecto al soportado.

4.2.4 Condiciones de calcinación

El último paso en la preparación de catalizadores sólidos para ODS es la calcinación. Este proceso tiene como objetivos convertir el precursor (HMA) en la sustancia activa (MoO_3) que participa en las reacciones catalíticas, y crear las interacciones entre el soporte y la fase activa. Tomando en cuenta la importancia de la calcinación, se planteó variar las condiciones en que se lleva a cabo dicho proceso e investigar el efecto de dichas variaciones en la actividad de los catalizadores.

El primer análisis de las condiciones de calcinación se realizó con los catalizadores A-1xM, A-1xO3 y A-1xO10. La figura 4.10 muestra el comparativo de los termogramas de estos catalizadores. Es importante mencionar que la reducción a temperatura programada de los catalizadores A-1xO10 y A-1xO3 se llevó a cabo en el mismo equipo que la del catalizador A-1xM. Sin embargo, la reducción del catalizador A-1xM se llevó a cabo primero y antes de reducir los catalizadores A-1xO3 y A-1xO10, el equipo fue calibrado y la sensibilidad del detector térmico de conductividad cambió, por lo que la intensidad de los picos de los termogramas de los catalizadores A-1xO10 y A-1xO3 no es comparable directamente con la intensidad de los picos del catalizador A-1xM.

La comparación cuantitativa de los termogramas de los catalizadores reducidos con diferente calibración se puede llevar a cabo mediante el contraste del consumo de hidrógeno entre ambas muestras. Este consumo está relacionado con la señal del TCD mediante un factor obtenido de la reducción de patrones primarios, y dicho factor es característico de cada calibración. La reducción del catalizador A-1xM se llevó a cabo en el equipo con la calibración mostrada en el apéndice I, mientras que la reducción de los catalizadores A-1xO10 y A-1xO3 con la calibración mostrada en el apéndice II. En la tabla 4.3 se muestra el consumo de hidrógeno involucrado

en la reducción de las especies de molibdeno representada por los picos de los termogramas de la figura 4.10.

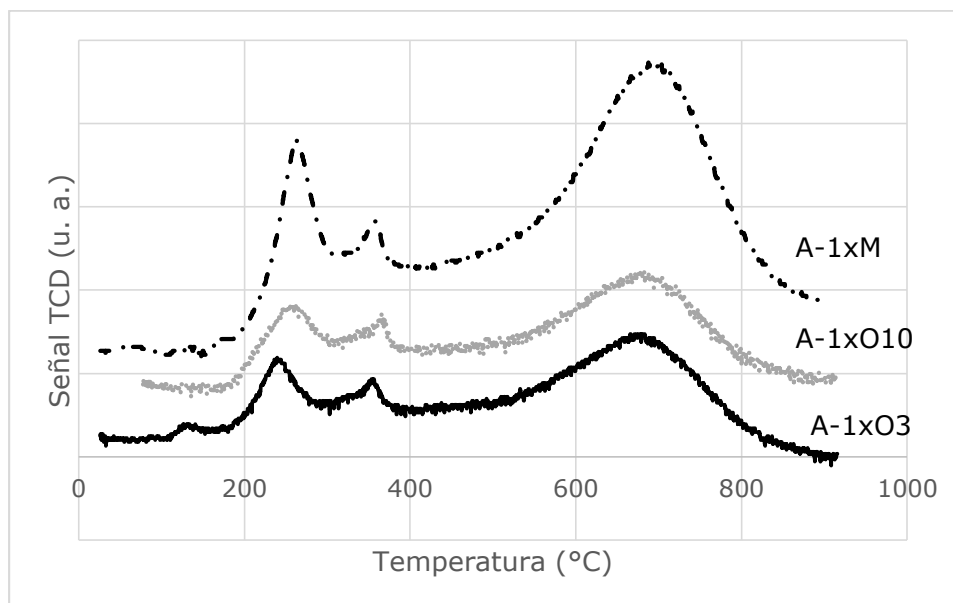


Figura 4.10. Termogramas de los catalizadores A-1xO3 y A-1xO10, calcinados en el reactor de cuarzo y del catalizador A-1xM, calcinado en mufla.

Tabla 4.3. Consumo de hidrógeno involucrado en la reducción de especies de molibdeno en los catalizadores A-1xM, A-1xO3 y A-1xO10.

Pico	Consumo de hidrógeno (mmol)		
	A-1xM	A-1xO3	A-1xO10
~250 °C	0.0465	0.0506	0.0615
~360 °C	0.0279	0.0239	0.0295
~680 °C	0.2120	0.2025	0.2215

Una vez que tenemos todos los elementos para hacer el análisis de la comparación de los termogramas, comenzaremos con los catalizadores A-1xO3 y A-1xO10. Considerando que la forma del termograma de ambos catalizadores es muy semejante, tanto en la amplitud de los picos y el valor máximo de la señal, se consideró que ambos catalizadores presentan características semejantes y que la velocidad de calentamiento en la calcinación no provocó diferencias apreciables en la distribución de especies activas de molibdeno. Tomando en cuenta dichas similitudes sólo se comparará el catalizador A-1xO10 con el A-1xM. En la figura 4.10, se puede observar las temperaturas en las que se presentan los valores máximos de los picos de reducción de ambos catalizadores son semejantes por lo que se propone que la magnitud de las interacciones entre el soporte y la fase activa es similar en dichos catalizadores. Respecto a la cantidad de material activo, de acuerdo con la tabla 4.3, la reducción de la fase activa en el catalizador A-1xO10 involucró un mayor consumo de hidrógeno, por lo que éste cuenta con más material activo soportado y podría afectar la actividad catalítica.

A pesar de las grandes similitudes encontradas en los termogramas, los resultados de las pruebas de actividad muestran diferencias significativas entre los catalizadores A-1xM y A-1xO10.

La figura 4.11 muestra la producción de 4-MDBTO₂ utilizando los catalizadores A-1xM y A-1xO10. Como se puede apreciar en dicha figura, es notable la diferencia en la producción de esta sulfona en ambos casos. Al usar el catalizador A-1xO10, se alcanzó la producción total de sulfona al minuto 60, mientras que con A-1xM, apenas se alcanzó el 40% de producción de sulfona al minuto 90. Se propone que el catalizador A-1xO10 sufrió una menor lixiviación de especies activas respecto a A-1xM, y considerando que las especies soportadas contribuyen en mayor proporción

a la actividad que las especies lixiviadas [Cedeño y col., 2014], se observa mayor actividad del catalizador A-1xO10. La tendencia en la producción de 4-MDBTO₂ mostrada en la figura 4.11 es idéntica para DBTO₂ y 4,6-DMDBTO₂ para dichos catalizadores.

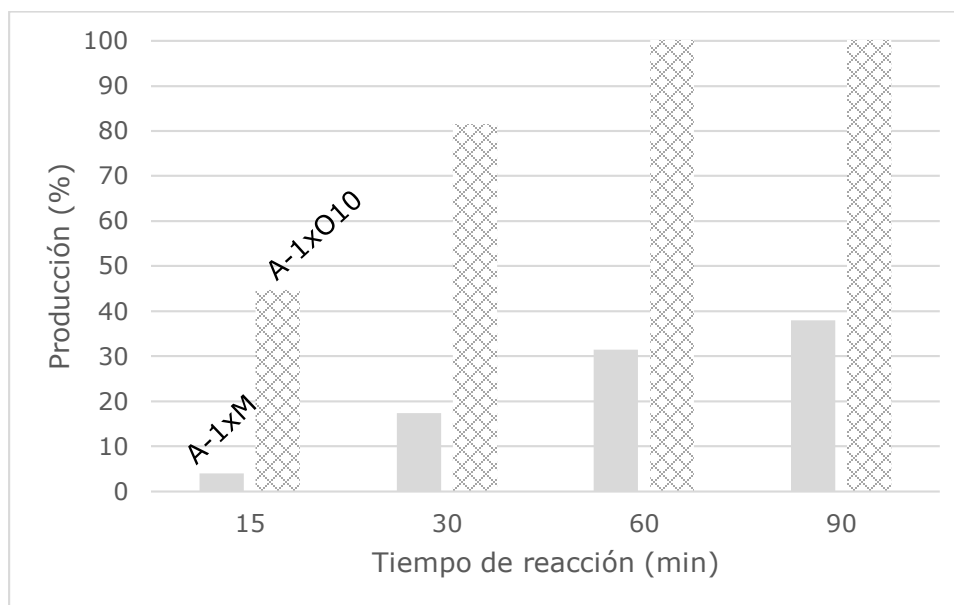


Figura 4.11. Producción 4-MDBTO₂ con los catalizadores A-1xM y A-1xO10, calcinados en mufla y en el reactor de cuarzo, respectivamente.

La tendencia observada en la producción de 4-MDBT en la figura 4.11 es similar para la de producción de sulfonas para los catalizadores N(20)-1xM y N(20)-1xO10, calcinados en mufla y en el reactor de cuarzo, respectivamente. A partir de estos resultados, podemos concluir que al calcinar los catalizadores en el reactor de cuarzo se incrementa la interacción de la fase activa con el soporte y disminuye la lixiviación de material activo, lo cual es favorable para el proceso de ODS.

Con el fin de ahondar en el estudio de las condiciones de calcinación, particularmente en continuar analizando las diferencias entre catalizadores calcinados en mufla y en el reactor de cuarzo, se prepararon los catalizadores N-5vpM, N-5vpO10 y N-5vpN2, los cuales forman parte de la

serie N. Esta nueva comparación incluye al catalizador N-5vpN₂, el cual se calcinó en una atmósfera de nitrógeno puro y corresponde a una variable que no se había analizado en la serie A.

Los termogramas correspondientes a los catalizadores antes mencionados presentan los tres picos característicos de catalizadores de molibdeno soportados en alúmina. Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas ni en la intensidad de las señales ni en la localización respecto a la temperatura del máximo de cada pico (260 °C, 350 °C y 700 °C), salvo por el primer pico de reducción a baja temperatura del catalizador N-5vpM, el cual se encuentra desplazado 20 °C (280 °C). Una diferencia apreciable es el consumo de hidrógeno para la reducción de la fase activa entre el catalizador N-5vpM y N-5vpO₁₀, siendo 10% mayor el consumo del último.

La figura 4.12 muestra la producción de 4,6-DMDBTO₂ utilizando los catalizadores mencionados en el párrafo anterior.

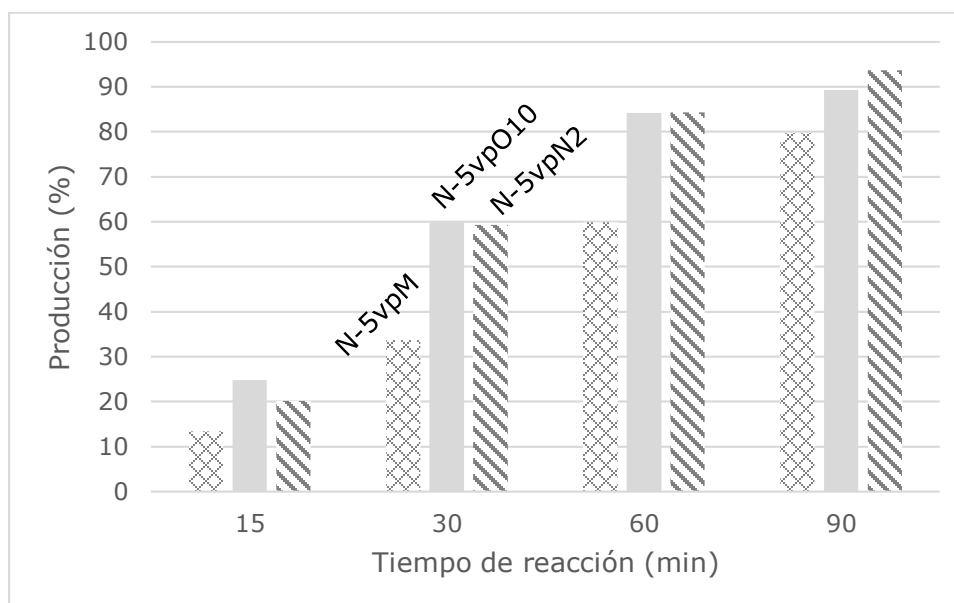


Figura 4.12. Producción de 4,6-DMDBTO₂ con los catalizadores N-5vpM, N-5vpO₁₀ y N-5vpN₂, calcinados en distintas condiciones.

En la figura 4.12 observamos que existe una diferencia significativa entre la producción de sulfona utilizando el catalizador calcinado en mufla y aquellos calcinados en el reactor de cuarzo. Cabe mencionar que la tendencia en la producción de 4,6-DMDBTO₂ es semejante para las sulfonas de los otros compuestos refractarios. Este comportamiento es semejante al presentado por los catalizadores A-1xM y A-1xO10 y confirma la diferencia en actividad catalítica entre material catalítico calcinado en mufla y en un reactor de cuarzo, recordando que en la mufla se calcina en una atmósfera estática y en el reactor de cuarzo se alimenta una corriente de oxígeno y helio. Se propone que la corriente de oxígeno y helio retira algunos productos de la calcinación del precursor, lo cual provoca que el equilibrio químico de la reacción de calcinación se desplace hacia la formación de productos. Esta aseveración es congruente con la diferencia en la cantidad de fase activa en los catalizadores, siendo mayor la cantidad de especies de molibdeno en el catalizador calcinado en el reactor de cuarzo.

Por otra parte, se incluye en la figura 4.12 los resultados de la nueva variante en las condiciones de calcinación. Dicha variante consiste en sustituir la mezcla de oxígeno y helio por nitrógeno durante la calcinación en el reactor de cuarzo. Este cambio no influyó significativamente en la actividad del catalizador N-5vpN2 respecto a la del catalizador N-5vpO10.

Para concluir con el análisis de las condiciones de calcinación, se propuso determinar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad de un catalizador. Para cumplir con dicho objetivo, se prepararon los catalizadores N-1xM4, N-1xM-2 y N-1xM6, calcinados a 400, 500, y 600 °C, respectivamente. Se encontró que la actividad catalítica para los últimos dos es semejante; en cambio, el catalizador N-1xM4 presentó menor actividad.

La figura 4.13 muestra la producción de 4,6-DMDBTO₂ utilizando los catalizadores N-1xM4, N-1xM-2 y N-1xM6. La tendencia en la producción observada en la figura 4.13 corresponde también a DBTO₂ y 4-MDBTO₂. Estos resultados sugieren no disminuir la temperatura de calcinación de los catalizadores debido a que esto causaría una disminución en su actividad. Se propone que al calcinar a menor temperatura, disminuye la interacción de la fase activa con el soporte, lo cual promueve la lixiviación del material activo y por lo tanto la disminución en actividad.

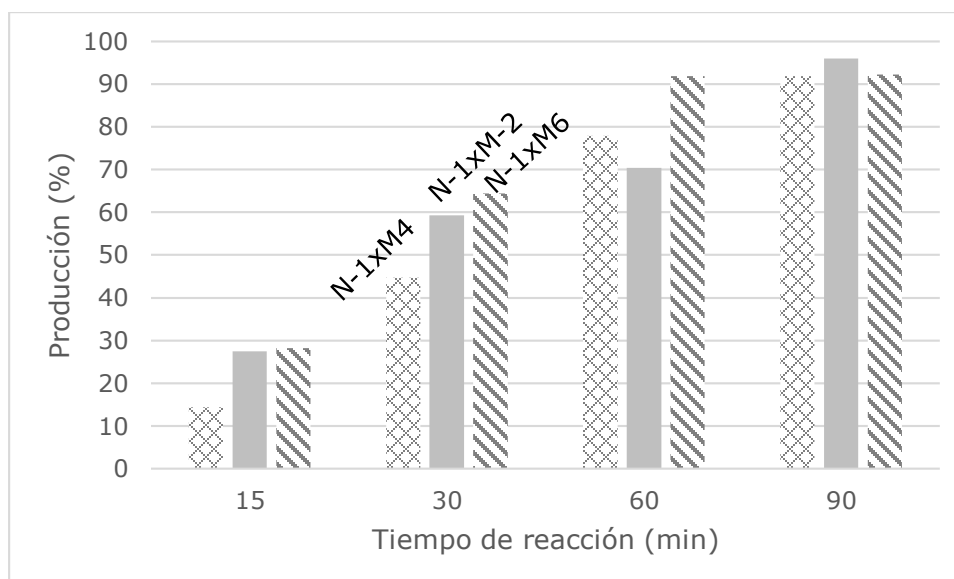


Figura 4.13. Producción de 4,6-DMDBTO₂ con los catalizadores N-1xM4, N-1xM-2 y N-1xM6, calcinados a diferentes temperaturas.

4.2.5 Contenido de molibdeno

Una variable que no fue examinada en la serie A fue el contenido de molibdeno del catalizador. En este análisis, se incluyen los catalizadores con diferente contenido de molibdeno (7.13% y 19.83%) para evaluar el efecto de esta variable en la actividad en el proceso ODS. Los catalizadores

preparados forman parte de la serie N y son N-1xM y N(20)-1xM. Los termogramas de estos catalizadores se muestran en la figura 4.14.

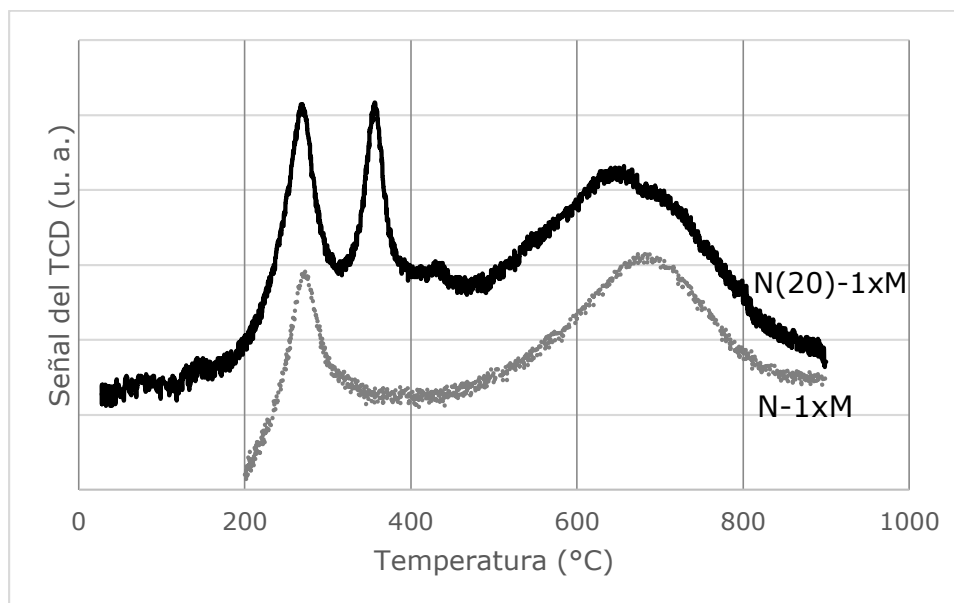


Figura 4.14. Termogramas de los catalizadores N-1xM y N(20)-1xM, preparados con diferente contenido de molibdeno.

Como se puede observar en la figura 4.14, la ubicación del máximo de la señal del TCD para el primer pico de reducción a baja temperatura de ambos catalizadores se encuentra prácticamente a la misma temperatura (~ 275 °C). De acuerdo con la ubicación del valor máximo de la señal, se sugiere que las especies de $\text{Mo}^{6+}(\text{oct})$, representadas por el primer pico de reducción a baja temperatura, interactúan con el soporte con la misma magnitud en ambos catalizadores; sin embargo, el área bajo la curva correspondiente al pico del catalizador N(20)-1xM es mayor, lo cual indica una mayor cantidad de especies de molibdeno.

De acuerdo con la figura 4.14, el pico de reducción de alta temperatura del catalizador N-1xM se encuentra desplazado 30 °C respecto al catalizador N(20)-1xM, además de que este pico en el catalizador N-1xM es más simétrico que el del catalizador N(20)-1xM. Las especies activas asociadas

al pico de reducción de alta temperatura se encuentran interactuando con el soporte con mayor fuerza en el catalizador N-1xM, lo cual puede derivar en diferencias significativas en la actividad de este catalizador y el N(20)-1xM. La notoria asimetría del pico de reducción de alta temperatura del catalizador N(20)-1xM sugiere que se llevó a cabo la reducción de especies de $\text{Mo}^{4+}(\text{oct})$, resultado de la primera reducción, en mayor proporción en este catalizador. Sin embargo, estas especies no suelen presentar interacciones tan fuertes con el soporte como las especies de molibdeno tetraédricas, siendo susceptibles a ser lixiviadas. El alto contenido de molibdeno en el catalizador N(20)-1xM es evidente, debido a que presenta un pico en 350 °C que corresponde a especies poliméricas.

La figura 4.15 muestra la producción de la sulfona de 4-MDBT utilizando los catalizadores N-1xM y N(20)-1xM. La producción máxima se alcanza con ambos catalizadores, no obstante, observando la tendencia a lo largo del tiempo, se alcanza más rápido con el catalizador N(20)-1xM. Sin embargo, la diferencia entre el tiempo para alcanzar la producción máxima no es significativa (~ 15 min), destacando que no es necesario trabajar con un catalizador con más del doble de contenido de molibdeno para lograr la transformación de las especies refractarias. Esta tendencia también se observa en la producción de DBTO_2 y 4,6-DMDBTO₂.

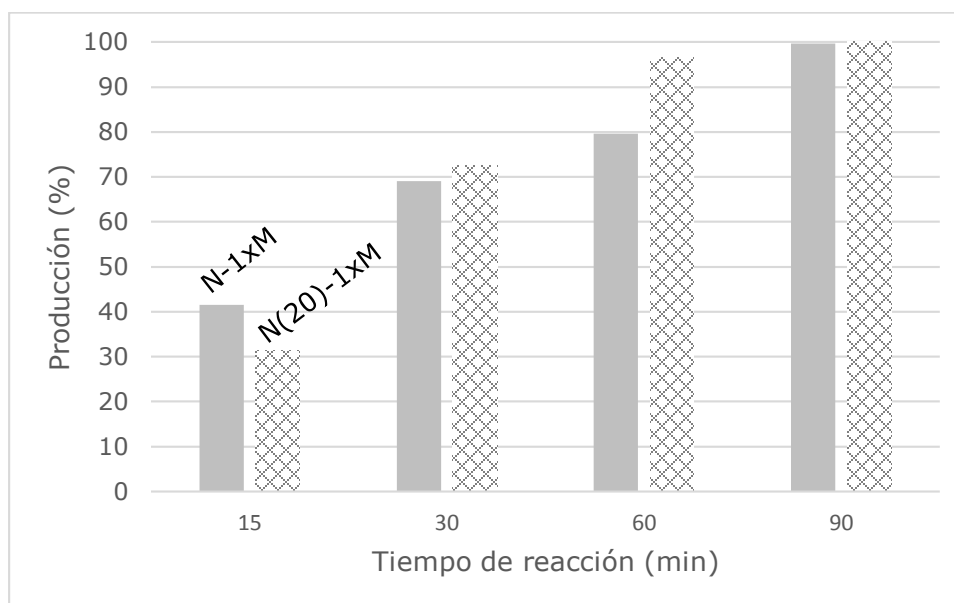


Figura 4.15. Producción de 4-MDBTO₂ con los catalizadores N-1xM y N(20)-1xM.

4.3 Preparación del catalizador a las mejores condiciones

Una vez analizados los resultados del efecto de las variables estudiadas en la preparación de catalizadores, se eligieron las condiciones más favorables para la oxidación de los compuestos refractarios para preparar un nuevo catalizador. Este catalizador se preparó con 7.13% en peso de molibdeno mediante la impregnación por volumen de poros sobre γ -Al₂O₃ de una disolución de heptamolibdato de amonio con un valor de pH de 2; el precursor se dejó madurar tres horas y se secó en una estufa a 100 °C durante ocho horas, para concluir con su calcinación en un reactor de cuarzo en forma de U con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 500 °C, temperatura a la cual permaneció cuatro horas. Este catalizador se nombró N-2vpO10.

En la figura 4.16 se muestra el termograma del catalizador N-2vpO10. En dicho termograma, se observan los picos característicos de la reducción

de molibdeno soportado en alúmina, presentándose los valores máximos de la señal del TCD en 260 °C, 370 °C y 700 °C, respectivamente.

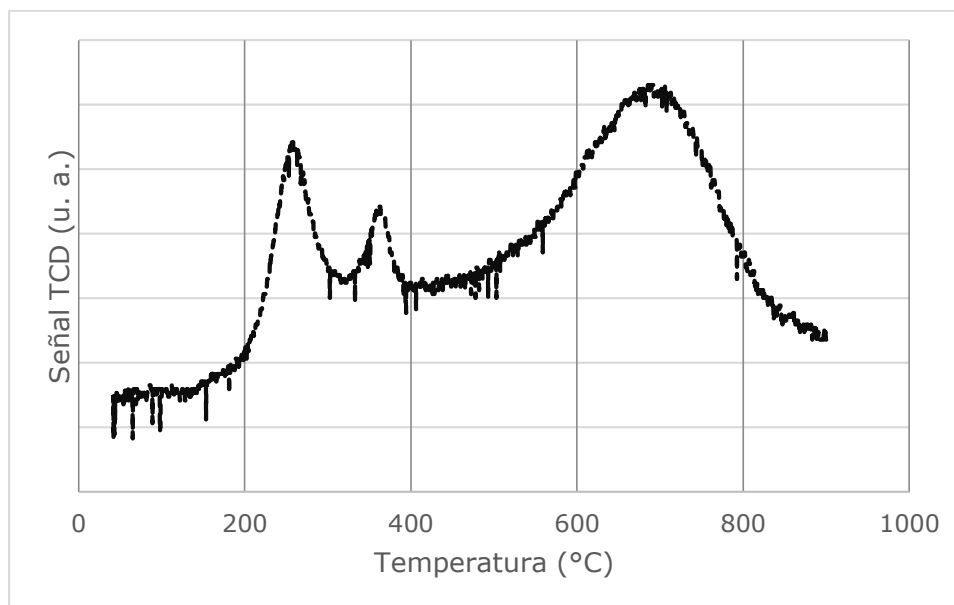


Figura 4.16. Termograma del catalizador N-2vpO10.

Una vez que se ha determinado que el termograma del catalizador N-2vpO10 posee las características que se han encontrado en los termogramas de las distintas formulaciones preparadas con éxito, se examinó su actividad catalítica. La figura 4.17 muestra la producción de las sulfonas de DBT, de 4-MDBT y de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador preparado a las mejores condiciones.

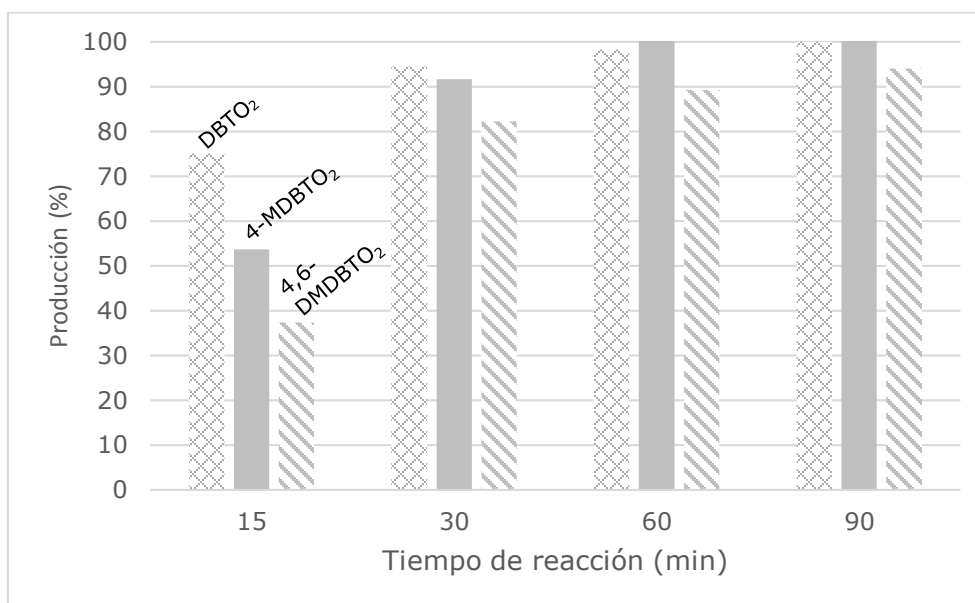


Figura 4.17. Producción de DBTO₂, de 4-MDBTO₂ y de 4,6-DMDBTO₂ utilizando el catalizador N-2vpO10.

Como se puede observar en la figura 4.17, se obtuvo una producción del 100% de DBTO₂ y de 4-MDBTO₂, lo cual significa que se consiguió la conversión total de estos compuestos; en cambio, el 4,6-DMDBT no se transformó totalmente, obteniéndose una producción de su sulfona del 94%.

El análisis de los resultados de las pruebas de actividad nos permite determinar el contenido final de azufre de la mezcla reactiva cargada al reactor. En particular, la prueba realizada con el catalizador N-2vpO10 permitió disminuir el contenido de azufre en el reactor de 597 a 11 ppm. Este resultado, y en general los presentados en este capítulo, reflejan la efectividad del sistema Mo/Al₂O₃ con H₂O₂ en la reacción de desulfuración oxidativa de compuestos refractarios presentes en el diésel. Es imprescindible continuar con el desarrollo de la tecnología del proceso de ODS, recalcando que la formulación de mejores catalizadores es un elemento clave en la evolución de dicho proceso.

Conclusiones

La desulfuración oxidativa (ODS) es un proceso que permitirá disminuir el contenido de azufre de combustibles fósiles a niveles inferiores a 10 ppm, después de que dicho combustible haya pasado por un proceso de hidrosulfuración. Sin embargo, es necesario continuar con el desarrollo del proceso de ODS para implementarse industrialmente. Este proyecto se enfocó en revisar las condiciones de preparación de un catalizador de óxido de molibdeno (VI) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual ha sido identificado como un catalizador que presenta gran eficiencia en el proceso de ODS.

Se analizaron y discutieron cinco variables en la preparación del catalizador recién mencionado. El soporte fue elegido como una de las variables a estudiar, proponiéndose que al utilizar un precursor de la alúmina (el cual podría interactuar con mayor fuerza con la fase activa) mejoraría la actividad. Esta diferencia en la naturaleza del soporte no influyó significativamente sobre la actividad de los catalizadores, sin embargo, el análisis de esta variable permitió identificar que las especies poliméricas de molibdeno, identificadas en los termogramas a una temperatura de alrededor de 350 °C, no contribuyen a la actividad catalítica.

En este contexto, el pH de la disolución de impregnación también fue analizado. De acuerdo con los resultados, la producción de sulfonas de compuestos dibenzotiofénicos es mayor utilizando el catalizador que fue preparado utilizando una disolución con un valor de pH de dos. El carácter ácido de esta disolución se debe al ácido oxálico, el cual puede promover

una redisolución parcial de la alúmina en la etapa de impregnación, dando como resultado especies precursoras que interactúan como mayor fuerza con el material activo, disminuyendo la lixiviación de este último [Cedeño y col., 2104].

No obstante, de acuerdo con los resultados de las pruebas de actividad, no se recomienda incrementar el contenido de ácido oxálico en la disolución de impregnación debido a que disminuye la actividad de los catalizadores. Este hecho puede estar asociado a una redisolución total de la alúmina, lo cual causa interacciones de mayor magnitud que en el caso de una redisolución parcial. Las interacciones de gran magnitud podrían causar que la fase activa no participe en la reacción catalítica heterogénea.

Por otra parte, dos métodos de impregnación de la sustancia precursora de la fase activa fueron estudiados. Los termogramas de los catalizadores involucrados en el análisis de esta variable no presentaron diferencias apreciables, no obstante, los resultados de las pruebas de actividad son distintos para dichos catalizadores. El catalizador preparado mediante la impregnación por volumen de poros presentó mejor actividad que aquel preparado mediante impregnación en exceso; se sugiere que este contraste se debe a que el material activo en el primero interactúa con mayor fuerza con el soporte respecto al segundo. Se propone además, que el catalizador preparado por impregnación en exceso es más propenso a la lixiviación debido a que las especies activas podrían estar débilmente ancladas al soporte.

La cuarta variable examinada fue el proceso de calcinación. Para llevar a cabo este análisis, se plantearon cuatro variaciones. La primera consistió en modificar la rampa de calentamiento de la muestra en el reactor de cuarzo en forma de U, que se alimentó con una mezcla de oxígeno y helio. Al revisar los termogramas de los dos catalizadores preparados para

efectuar el análisis, se encontró que los termogramas eran muy semejantes, tanto en forma como en intensidad, además de presentar el máximo de la señal a la misma temperatura. A partir de estos resultados, se infirió que dichos catalizadores presentan las mismas características y que la rampa de calentamiento no es un factor trascendente dentro de la preparación de estos catalizadores.

La segunda variación consistió en calcinar el precursor en una mufla y comparar sus resultados de las pruebas de actividad con aquellos del catalizador calcinado en el reactor de cuarzo. Se observó que la producción de sulfona es mayor para el último, lo cual puede ser producto de una calcinación más efectiva. Se propone que al alimentar una mezcla de oxígeno y helio del reactor en U, esta mezcla de gases, que eventualmente deja el reactor, retira algunos productos de la reacción de calcinación, lo cual provoca que el equilibrio químico se desplace hacia los productos. Esta propuesta es congruente con la presencia de mayor cantidad de fase activa en los catalizadores calcinados en el reactor de cuarzo.

La tercera variación consistió en usar nitrógeno como alternativa a la mezcla de oxígeno y helio para la calcinación de la muestra en el reactor de cuarzo. Esta variación no produjo ninguna diferencia en la producción de sulfona respecto a la corriente de oxígeno y helio, lo cual puede ser atribuido a que no hay deficiencia de oxígeno para formar la fase activa.

La última variación en las condiciones de calcinación consistió en modificar la temperatura de la misma. Se calcinó el mismo precursor a 400, 500 y 600 °C. De acuerdo con los resultados, la calcinación a 500 y 600 °C no presenta diferencias, sin embargo, no es recomendable calcinar a 400 °C debido a que hay una clara disminución de la actividad del catalizador, atribuible a una menor interacción entre la fase activa y el soporte, con lo cual hay mayor probabilidad de que el material activo se lixivie.

Por último, se estudió el efecto del contenido de molibdeno en el proceso de ODS. A partir de los termogramas de los catalizadores empleados para este estudio, se identificó una distribución de especies de molibdeno distinta. El catalizador con alto contenido de molibdeno posee mayor cantidad especies de molibdeno tanto tetraédricas como octaédricas. A pesar de las diferencias en la cantidad de las especies de molibdeno en ambos catalizadores, la actividad catalítica es semejante para ambos. La preparación de catalizadores con alto contenido de molibdeno es más costosa y éstos no poseen mejores propiedades catalíticas que los de bajo contenido para el proceso de ODS.

Debido a que el fin del proceso de ODS es implementarlo industrialmente mediante un proceso continuo, no es recomendable utilizar catalizadores susceptibles a ser lixiviados a pesar de que se alcance la producción en menor tiempo, además de que la inversión en catalizadores con alto contenido de molibdeno sería mucho mayor y parte de la fase activa se perdería inevitablemente.

Una vez que se revisaron las variables más importantes en la preparación de catalizadores de molibdeno para la desulfuración oxidativa, se eligieron las condiciones más favorables para la oxidación de los compuestos refractarios para preparar un nuevo catalizador. Este catalizador se preparó al 7.13% en molibdeno mediante la impregnación por volumen de poros sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de una disolución (en donde se disolvió el precursor) con un valor de pH de dos; posteriormente, se secó el precursor en una mufla durante 8 h a 100 °C y enseguida se calcinó en un reactor de cuarzo en forma de U con un flujo continuo de una mezcla de oxígeno y helio (15% de O_2) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C, permaneciendo cuatro horas a dicha temperatura. Al utilizar este catalizador en las pruebas de actividad

CONCLUSIONES

desarrolladas en este proyecto, el contenido de azufre de la mezcla cargada al reactor disminuyó de 597 a 11 ppm. Esta formulación refleja la efectividad del sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con H_2O_2 en la reacción de desulfuración oxidativa para compuestos refractarios, recalcando que el desarrollo de mejores catalizadores es un elemento clave en la evolución del proceso de ODS.

Referencias

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: Aire y Radiación (2000, Diciembre). Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements. (EPA420-R-00-026). Recuperado el 19 de Agosto de 2014, de <http://www.epa.gov/otaq/regs/hd-hwy/2000frm/420r00026.pdf>
- Álvarez Amparán, M. A. (2012). Desulfuración Oxidativa de Benzotiofenos con Hidroperóxido de Cumeno. Tesis de Maestría en Ingeniería Química: Catálisis e Ingeniería de Reactores. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Arends, I. W., y Sheldon, R. A. (2001). Activities and stabilities of heterogeneous catalysis in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General*, 212, 175-187.
- Babich, I. V., y Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82, 607-631.
- Cedeño Caero, L. (2013). Catalizadores para desulfuración de combustibles. En Cedeño Caero, L., y Hernández Pichardo, M. L. (Eds.), *Aplicaciones Selectas de Catálisis* (pp. 51-81). Saarbrücken, Saarland: Editorial Académica Española.

- Cedeño Caero, L., Navarro A., J. F. y Gutiérrez-Alejandre, A. (2006). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catalysis Today*, 116, 562-568.
- Cedeño-Caero, L., Gomez-Bernal, H., Fraustro-Cuevas, A., Guerra-Gomez, H. D., y Cuevas-Garcia, R. (2008). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today*, 133-135, 244-254.
- Cedeño-Caero, L., y Alvarez-Amparan, M. A. (2014). Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, DOI: 10.1007/s11144-014-0729-8.
- Chica, A., Corma, A., y Domine, M. E. (2006). Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *Journal of Catalysis*, 242, 299-308.
- Corma, A., Esteve, D., y Martinez, A. (1996). Solvent Effects during the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: The Influence of the Hydrophilicity-Hydrophobicity of the Zeolite. *Journal of Catalysis*, 161, 11-19.
- García-Gutiérrez, J. L., Fuentes, G. A., Hernández-Terán, M. A., García, P., Murrieta-Guevara, F., y Jiménez-Cruz, F. (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.

- Gates, B. C., y Topsoe, H. (1997). Reactivities in Deep Catalytic Hydrodesulfurization: Challenges, Opportunities, and the Importance of 4-Methyldibenzothiophene and 4, 6-Dimethyl-Dibenzothiophene. *Polyhedron*, 16, 3213-3217.
- Gomez Bernal, H., y Cedeño Caero, L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, A28.
- González-García, O., y Cedeño-Caero, L. (2009). V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catalysis Today*, 148, 42-48.
- Gore, W., Bonde, S., Dolbear, G. E., y Skov, E. R. (2003). *Patente de Estados Unidos No. 6,596,914*. Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas Comerciales de Estados Unidos.
- Hulea, V., Fajula, F., y Bousquet, J. (2001). Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves – A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *Journal of Catalysis*, 198, 179-186.
- Innes, B. W. (1954). Catalyst Carriers, Promoters, Accelerators, Poisons, and Inhibitors. En Emmett, P. H. (Ed.), *Catalysis: Volume 1 (pp.246-287)*. Nueva York, Estados Unidos: Reinhold.
- Ismagilov, Z., Yashnik, S., Kerzhentsev, M., Parmon, V., Bourane, A., Al-Shahrani, F. M., Hajji, A. A., y Koseoglu, O. R. (2011). Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53, 199-255.

- Kocal, J. A., y Brandvold, T. A. (2002) *Patente de Estados Unidos No. 6,368,495*. Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas Comerciales de Estados Unidos.
- Lecrenay, E., Sakanishi, K., y Mochida, I. (1997). Catalytic Hydrodesulfurization of Gas Oil and Model Sulfur Compounds over Commercial and Laboratory-Made CoMo and NiMo Catalysts: Activity and Reaction Scheme. *Catalysis Today*, 39, 13-20.
- Levy, R. E., Rappas, A. S., Sudhakar, C., Nero, V. P., y Decanio, S. J. (2003). *Patente de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual No. WO03014266*. Ginebra, Suiza: OMPI.
- López-Cordero, R., Lazaro, J., García-Fierro, J. y Lopez-Agudo A. (1988). Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de MoO₃/Al₂O₃. En Cossio, F. (Ed.), *Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis* (pp. 563-570). Guanajuato, México: Instituto Mexicano del Petróleo.
- Moreau, P., Hulea, V., Gomez, S., Brunel, D., y Di Renzo, F. (1997). Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 155, 253-263.
- Nag, N. K., Sapre, D. H., Broderick, D. H., y Gates, B. C. (1979). Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfide CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The relative reactivities. *Journal of Catalysis*, 57, 509-512.
- Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., y Kabe, T. (2000). Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy and Fuels*, 14, 1232-1239.

- Palomenque, J., Clacens, J., y Figueras, F. (2002). Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases. *Journal of Catalysis*, 211, 103-108.
- Qian, E. W. (2008). Development of Novel Nonhydrogenation Desulfurization Process: Oxidative Desulfurization of Distillate. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 51, 14-31.
- Richardson, J. T. (1989). *Principles of Catalyst Development*. Nueva York, Estados Unidos: Plenum.
- Ross, J. R. H. (2012). *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*. Amsterdam, Holanda: Elsevier.
- Satterfield, C. N. (1980). *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Nueva York, Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Recuperado el 19 de agosto de 2014, de <http://www.economia-noms.gob.mx/normas/noms/2006/086senscfi.pdf>
- Smetana, R. D., Herbstman, S., y Mead, T. C. (1971). *Patente de Estados Unidos No. 3,595,778*. Washington, DC: Oficina de Patentes y Marcas Comerciales de Estados Unidos.
- Song, C., y Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 207-238.
- Thirugnanasampanthar, J., Xu., R, y Dautzenberg, F. M. (2005). *Patente de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual No. WO2005116169*. Ginebra, Suiza: OMPI.

- Wang, D., Qian, E. W., Amano, H., Okata, K. Ishihara, A., y Kabe, T. (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: General*, 253, 91-99.
- Weckhuysen, D. M., y Keller, D. E. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 78, 25-46.

Apéndice I

Reducción a temperatura programada de óxido de plata

Se colocaron 19 mg de óxido de plata para su reducción. La cantidad de hidrógeno necesaria para reducir dicha muestra es 8.2×10^{-5} mol. El área bajo la curva del termograma de la reducción a temperatura programada (Figura AI. 1) es $0.13877 \text{ V } ^\circ\text{C}$. Por lo tanto, el factor para relacionar el área bajo la curva del termograma con el consumo de hidrógeno de la muestra es:

$$f = 0.5909 \frac{\text{mmol } H_2}{\text{V } ^\circ\text{C}}$$

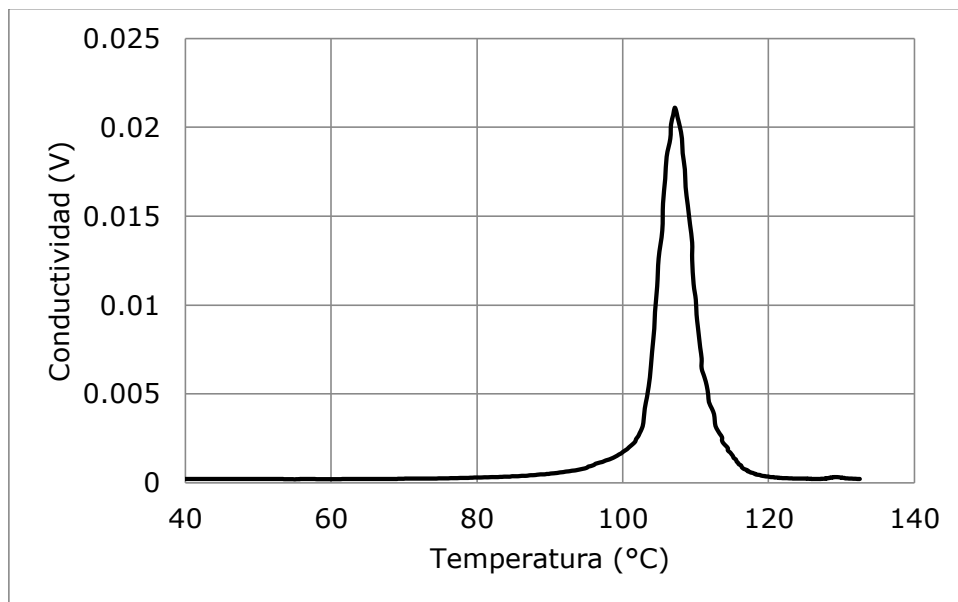


Figura AI. 1. Termograma de óxido de plata.

Apéndice II

Reducción a temperatura programada de pentóxido de vanadio

Se colocaron 20.5 mg de pentóxido de vanadio para su reducción. La cantidad de hidrógeno necesaria para reducir dicha muestra es 2.254×10^{-4} mol. El área bajo la curva del termograma de la reducción a temperatura programada (Figura AII.1) es $0.12823 \text{ V } ^\circ\text{C}$. Por lo tanto, el factor para relacionar el área bajo la curva del termograma con el consumo de hidrógeno de la muestra es:

$$f = 1.7577 \frac{\text{mmol } H_2}{\text{V } ^\circ\text{C}}$$

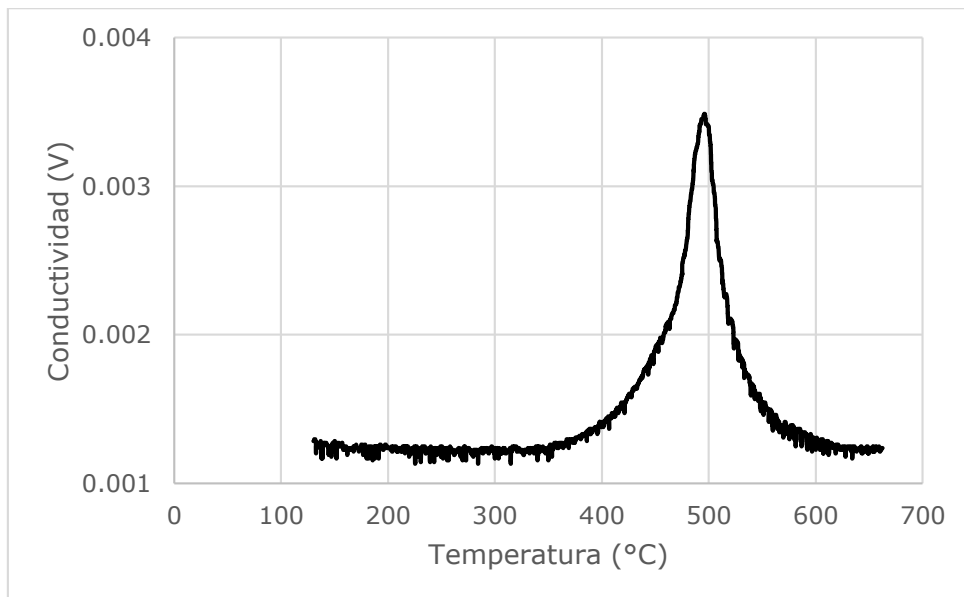


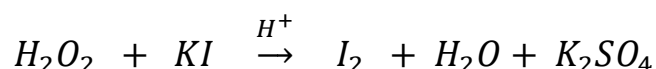
Figura AII. 1. Termograma de pentóxido de vanadio.

Apéndice III

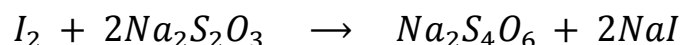
Yodometría

La yodometría es una técnica de valoración cuantitativa de peróxido de hidrógeno. Esta técnica fue utilizada en las pruebas de actividad para verificar la presencia de peróxido de hidrógeno y además para corroborar que la relación molar entre dicho oxidante y el azufre dentro de los compuestos refractarios se mantenga en un mínimo de 6 para asegurar que la reacción de desulfuración oxidativa se lleve a cabo. La relación estequiométrica molar entre peróxido de hidrógeno y los compuestos organozufrados involucrados en este proyecto es 2, por lo que una relación molar de 6 asegura que la reacción no este limitada por el oxidante.

La técnica consiste en hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno en una muestra de acuerdo con la ecuación:



La ecuación anterior representa la transformación (cuantitativa) de peróxido de hidrógeno, el cual es inestable térmicamente y no puede ser determinado directamente. De acuerdo con la ecuación recién mencionado, la cantidad de sustancia de yodo producida equivale a la de peróxido de hidrógeno en la muestra. A partir de esta información, se valora el yodo obtenido de acuerdo a la ecuación:



Una vez que se conoce la cantidad de yodo obtenida, se puede determinar la cantidad de peróxido presente en la muestra.