

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**Facultad de Química**

**Preparación y evaluación de catalizadores heterogéneos  
para la desulfuración oxidativa de diesel**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**  
**P R E S E N T A**  
**Ponciano García Gutiérrez**

México D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Agradezco al Dr. Armando Cabrera Ortiz y al Dr. Federico Jiménez Cruz el tiempo y sugerencias realizadas al presente trabajo.

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. José Luis García Gutiérrez la ayuda recibida durante el desarrollo de este trabajo, ya que estoy seguro que sin ella, no hubiera sido posible su realización.

A mis padres, hermanos y sobrinos

A Mari

## Índice

Abreviaturas	i
Resumen	1
Introducción	4
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1. Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos	9
1.2. Reacciones de oxidación-extracción de compuestos azufrados	14
Capítulo 2. Parte experimental	17
Capítulo 3. Resultados y análisis de resultados	21
3.1. Análisis del diesel	22
3.2. Evaluaciones generales de desulfuración	22
3.3. Evaluación de la desulfuración con catalizadores de tungsteno	26
3.4. Evaluación de la desulfuración con catalizadores de molibdeno	32
3.5. Mecanismo de reacción	43
Conclusiones	46
Bibliografía	49
Apéndice	54

## Abreviaturas

Å	Amstrong(s)
PAH	Ácido fosfomolibdico
AF	Ácido fosfotúngstico
AT	Ácido túngstico
AL	Alúmina
AA	Alúmina ácida
AB	Alúmina básica
AN	Alúmina neutral
Atm	Atmósferas
MAS	Ángulo mágico de giro
cm <sup>2</sup>	Centímetro al cuadrado
CG	Cromatografía de gases
CG-DEA	Cromatografía de gases con detector de emisión atómica
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DMF	N,N-dimetilformamida
AD	Dimolibdato de amonio
equiv	Equivalentes
IR	Espectroscopia de infrarrojo
4-E-6-MDBT	4-etil-6-metildibenzotiofeno
APH	Fosfomolibdato de amonio
GLP	Gas ligero primario
°C	Grados Celsius
K	Grados Kelvin
g	Gramo
HDS	Hidrosulfuración
AHT	Heptamolibdato de amonio
h	Hora(s)

L	Litro(s)
MA	Metatungstato de amonio
4-MBT	4-metilbenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
ASTM	Método de estandarización americano
m <sup>3</sup>	Metro al cubo
μ	Micro
min	Minuto(s)
mg	Miligramo
mmol	Milimol
mL	Mililitro
AM	Molibdato de amonio
SMD	Molibdato de sodio
M	Molaridad
nm <sup>2</sup>	Nanómetro al cuadrado
OE	Oxidación-extracción
ppmp	Partes por millón en peso
CP	Polarización cruzada
%	Porcentaje
pH	Potencial de hidrógeno
pH <sub>PI</sub>	Potencial de hidrógeno en el punto isoeléctrico
PFE	Punto final de ebullición
PIE	Punto inicial de ebullición
PI	Punto isoeléctrico (punto de carga zero)
RMN	Resonancia magnética nuclear
SI	Sílice
3,4,6-TMDBT	3,4,6-trimetildibenzotiofeno
1,4,6-TMDBT	1,4,6-trimetildibenzotiofeno
T	Temperatura de calentamiento
t	Tiempo de reacción
OT	Trióxido de tungsteno

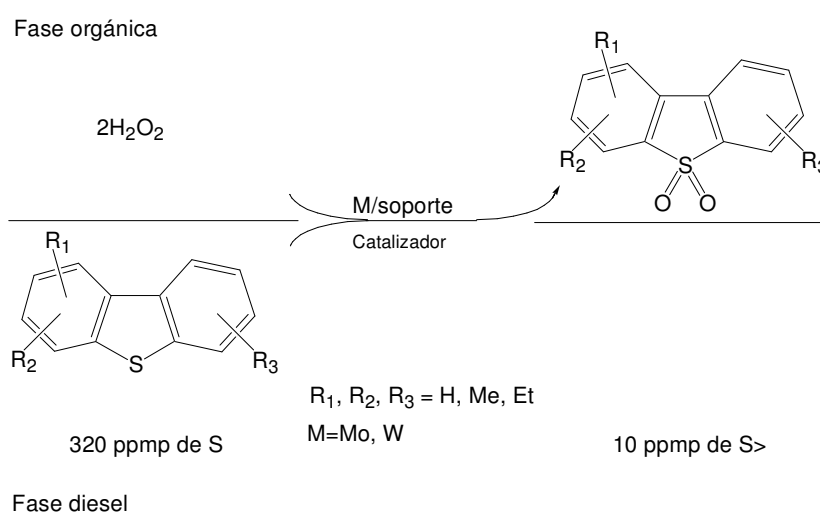


TA	Tungstato de amonio
MT	Trióxido de molibdeno
TI	Titania
TI-ZI	Titania-zirconia
ZI	Zirconia

## **Resumen**

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se dan a conocer los resultados obtenidos en la síntesis y evaluación de la actividad de diversos catalizadores heterogéneos en la reacción de desulfuración por el proceso oxidación-extracción de una carga de diesel (320 ppmp de S), usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante de acuerdo al siguiente esquema



El objetivo de la síntesis y evaluación de la actividad oxidante de los catalizadores, es el de encontrar un proceso que permita obtener diesel con ultra bajo contenido de azufre (ULSD).

Los catalizadores fueron preparados por el método de adsorción al equilibrio, para lo cual se emplearon diversos precursores de metales de transición, particularmente de tungsteno y molibdeno así como distintos soportes, en su síntesis: alúmina, sílice, titania y zirconia. Adicionalmente, se evaluaron algunos parámetros de la reacción de oxidación-extracción: naturaleza y volumen de disolvente, concentración de peróxido de hidrógeno, temperatura, etc.

Los mejores resultados se obtienen cuando se usa un catalizador de molibdeno a base de ácido fosfotúngstico y alúmina en acetonitrilo, obteniéndose un rendimiento en la desulfuración del 97.8 % (10 ppmp de S<sub>></sub>) en un tiempo de reacción de 75 min a presión atmosférica y 60 °C.

## **Introducción**

## Introducción

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos tales como las parafinas, naftenos y compuestos aromáticos mono y polinucleares alquil sustituidos entre otros, además de otra gran variedad de compuestos tales como los asfaltenos, de la misma naturaleza que los anteriores pero que poseen en su estructura algún heteroátomo tal como el azufre, nitrógeno, oxígeno o metales como el vanadio y níquel, principalmente. El heteroátomo más abundante es sin duda el azufre, y las formas en las que se presenta comprenden una gran variedad de compuestos que van desde los tioles hasta los tiofenos, pasando por diversos sulfuros y disulfuros.<sup>1</sup>

La eliminación del azufre presente en el petróleo tiene gran importancia ambiental e industrial. Durante la oxidación de los combustibles, el azufre contenido en algunas moléculas es transformado a dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) que es vertido a la atmósfera causando la lluvia ácida. Por otra parte, la presencia de moléculas azufradas en las cargas, envenenan a los catalizadores implicados en los pasos posteriores de refinación del petróleo tales como el de la reformación catalítica o el craqueo, ambos involucrados en la producción de gasolina, haciendo disminuir notablemente su actividad catalítica.<sup>2</sup>

Se conoce como proceso de hidrotratamiento a una serie de reacciones de hidrogenación a las cuales se someten algunos de los destilados del petróleo con la finalidad de saturar a una gran variedad de compuestos hidrocarbonados insaturados y, al mismo tiempo, remover algunos de los heteroátomos que puedan estar presentes en su estructura (azufre y nitrógeno principalmente) mejorando así, la calidad de los productos resultantes, por ejemplo el de las gasolinas y diesel. Particularmente, la hidrodesulfuración (HDS) es el proceso industrial mediante el cual se pretende remover o eliminar el azufre del crudo en forma de H<sub>2</sub>S, a partir de su reacción con hidrógeno.<sup>3</sup> Dicha reacción se promueve a nivel industrial, mediante el uso de catalizadores heterogéneos (constituidos por metales

de transición tales como el Co, Mo, W y Ni principalmente, soportados sobre alúmina, sílice, titania, etc.) bajo condiciones severas de presión y temperatura (25-50 atm, 330-370 °C).<sup>4</sup> Durante este proceso, una gran proporción del azufre presente en compuestos tales como tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos y algunos de sus derivados (*e.g.* benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT)) es removido con relativa facilidad, sin embargo, el azufre de otras moléculas menos reactivas a este proceso (compuestos refractarios) son difíciles de eliminar, debido a la estabilidad química que les confiere su estructura electrónica y/o su conformación espacial que les impide aproximarse adecuadamente a los sitios activos en los catalizadores. Prototipos de estas moléculas son los dibenzotiofenos alquil sustituidos: 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), 4-etil-6-metildibenzotiofeno (4-E-6-MDBT), y 2,4,6-trimetildibenzotiofeno (2,4,6-TMDBT), principalmente.<sup>1</sup>

Actualmente, el proceso de HDS permite obtener diesel con un contenido menor a 100 ppmp de S dependiendo del origen del petróleo, no obstante, las nuevas disposiciones ambientales han establecido un contenido máximo de 15 ppmp de S (diesel con ultra bajo contenido de azufre (ULSD)), en los próximos años.<sup>5,6</sup> Con objeto de cumplir con las nuevas especificaciones de los combustibles, y de manera particular para cumplir con el contenido de azufre, se han planteado algunas modificaciones a los procesos actuales, o incluso, el desarrollo de nuevas tecnologías. Entre las medidas planteadas se incluyen: el uso de condiciones de temperatura y presión más altas que las que operan actualmente; el incremento en los tiempos de residencia de las cargas en los reactores, o bien, el desarrollo de catalizadores con mayor actividad. No obstante, las primeras opciones han resultado ser costosas para las refinerías y en consecuencia, no han sido adoptadas por la mayoría de las compañías petroleras.<sup>6,7</sup>

Un proceso alternativo al de HDS por el cual se puede llegar a obtener diesel ULSD bajo condiciones suaves de temperatura y presión (temperatura ambiente y presión atmosférica),

es el proceso denominado desulfuración por oxidación-extracción (OE). Durante este proceso los compuestos azufrados, y en especial los refractarios (*e.g.* 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4-E-6-MDBT, 2,4,6-TMDBT), son oxidados a sus respectivas sulfonas y removidos mediante por simple extracción con un disolvente apropiado, aunque la adsorción, destilación o la descomposición de las sulfonas es también utilizada.<sup>8</sup>

Para el proceso de oxidación-extracción se ha observado que el peróxido de hidrógeno es la mejor opción como agente oxidante de compuestos azufrados a nivel industrial, debido a su disponibilidad, poca toxicidad y bajo costo, sin embargo, se requiere de un catalizador para activar dicha molécula.<sup>9</sup> Algunos de los sistemas que pueden promover la oxidación están constituidos básicamente por ácidos orgánicos (*e.g.* CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, HCO<sub>2</sub>H) ó compuestos de coordinación con metales de transición (*e.g.* V, Mo, Cr, W, Fe, principalmente). Es importante destacar que los sistemas catalíticos desarrollados con los metales antes indicados, generalmente dan lugar a sistemas homogéneos. Estos sistemas, no obstante que presentan altos rendimientos, presentan dificultades para la separación de los productos y elimina la posibilidad de escalar el proceso en continuo, lo cual repercute económicamente a nivel industrial. De este modo, un requerimiento deseado en el desarrollo de catalizadores para la desulfuración mediante el proceso de oxidación-extracción es el de contar con catalizadores soportados.<sup>9-12</sup>

En este trabajo de tesis se presentan los resultados obtenidos en la preparación de catalizadores soportados por el método de adsorción al equilibrio, específicamente con molibdeno y tungsteno, y de su evaluación en la desulfuración de diesel mediante el proceso de OE hacia la obtención de ULSD.



# **Capítulo 1**

## **Antecedentes**

## Capítulo 1

### Antecedentes

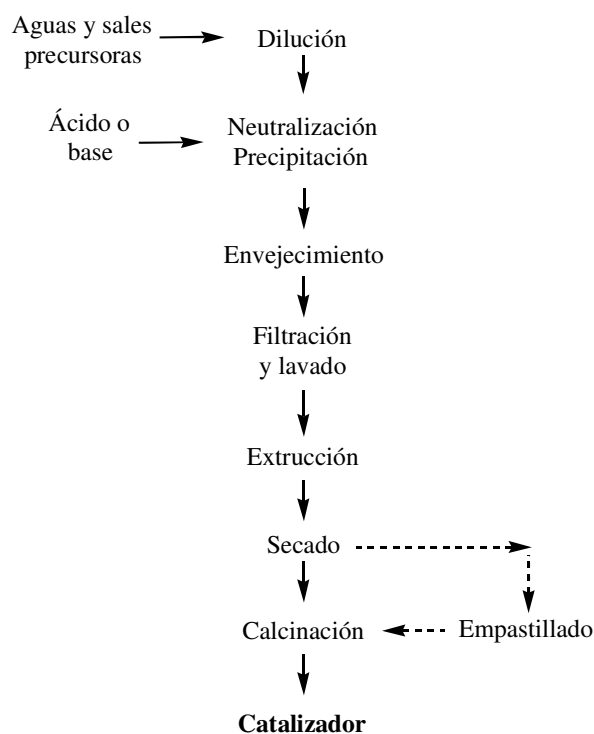
#### 1.1. Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos<sup>13,14</sup>

En la preparación de catalizadores en el campo del hidrotratamiento podemos hablar, de manera general, de catalizadores máxicos (no soportados), normalmente óxidos o metales y catalizadores metálicos soportados sobre sólidos porosos. Dependiendo de las propiedades necesarias del catalizador, se utilizan diferentes métodos para su preparación. Para los óxidos (alúmina, sílice, zirconia, etc), normalmente se emplea la precipitación controlada; mientras que para los catalizadores soportados existen diferentes métodos dependiendo de la cantidad de fase activa a depositar o el perfil de distribución de la fase activa en el catalizador.

##### -Preparación de óxidos

Los óxidos simples se preparan por precipitación controlada. La precipitación es un fenómeno muy complejo donde intervienen muchas variables, algunas de ellas difícilmente controlables. En el Esquema 1 se indican las diferentes etapas de la síntesis de un óxido simple que podría utilizarse como catalizador o como soporte en la preparación de catalizadores soportados.

La precipitación puede dividirse en tres fases: supersaturación, nucleación y crecimiento. En la primera fase el componente está disuelto, pero cualquier variación hace que el sistema precipite. La supersaturación se alcanza por evaporación del disolvente, disminución de la temperatura o un aumento del pH, siendo este último método el más



Esquema 1. Etapas para la preparación de óxidos simples o soportes catalíticos.

empleado añadiendo una disolución alcalina, por ejemplo hidróxido de sodio, potasio o amonio. La precipitación propiamente dicha se desarrolla en dos etapas: nucleación y crecimiento. La nucleación, aunque puede ocurrir espontáneamente, se inicia con un germen, como partículas que se añaden a las mismas paredes rugosas del recipiente. La velocidad de crecimiento sobre los núcleos formados depende principalmente del pH, concentración y temperatura de la disolución. Si la velocidad de nucleación es más rápida que la velocidad de crecimiento se obtendrán partículas pequeñas, y si la velocidad de crecimiento es superior se obtendrán partículas grandes. Estas partículas pequeñas con tamaños de entre 10 y 1000 nm de diámetro, no sedimentan y son muy difíciles de filtrar. Debido a su alta energía superficial, tienden a aglomerarse. Pueden formar hidrogeles, conglomerados y precipitados masivos. Los hidrogeles son los utilizados en catálisis al tener una estructura tridimensional, donde se forma una amplia gama de diferentes poros.

Estos hidrogeles son lavados y filtrados, y posteriormente se someten a un secado para eliminar el agua, proceso que debe desarrollarse lentamente si se quieren obtener catalizadores muy porosos. La calcinación es el último paso para conseguir el óxido.

Durante la calcinación produce una serie de procesos físicos y químicos, como la pérdida de agua adsorbida o de la estructural, cambios en la estructura de la materia produciéndose variaciones en el tamaño de los poros, formación del óxido y normalmente una estabilización de las propiedades mecánicas térmicas. La temperatura a la que se realice la calcinación proporcionará diferentes tipos de estructura.

Los óxidos dobles se preparan de forma similar, pueden precipitarse conjuntamente y con un posterior tratamiento térmico se obtiene el compuesto deseado. De esta forma se obtienen por ejemplo, la sílice-alúmina, que es un material amorfo, y la zeolita, que es un material cristalino.

#### -Preparación de catalizadores soportados

Cuando una fase activa no posee las propiedades catalíticas adecuadas o se trata de elementos de alto precio, como por ejemplo los metales nobles (muy utilizados como fases activas en reacciones de hidrogenación, oxidación, etc), éstos deben depositarse sobre materiales porosos, como óxidos preparados. La deposición de los metales se realiza principalmente por precipitación-deposición, adsorción al equilibrio e impregnación.

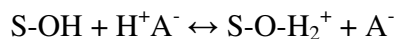
*Precipitación-deposición.* El método consiste en depositar un hidróxido mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte que se mantiene en suspensión en la disolución. Esta precipitación se realiza principalmente por modificación del pH de la disolución, ocurriendo sobre la superficie del soporte, por ser la zona de la superficie con pH más elevado. La precipitación debe llevarse en toda la superficie tanto externa como interna, por lo que debe homogeneizarse la disolución mediante una buena agitación, y debe evitarse una precipitación rápida que ocurriera fuera del soporte. Para ello el cambio

de pH debe ser lento y homogéneo en toda la disolución, por lo que en lugar de añadir álcalis suele usarse la descomposición de la urea, que proporciona hidróxilos de forma continua y homogénea.

El precursor obtenido (soporte con el precipitado) se lava para eliminar el álcali o la urea sobrante y, una vez seco, se calcina para obtener el catalizador, si bien la temperatura de calcinación puede proporcionar distintas especies sobre la superficie, por lo que su selección debe ser cuidada para minimizar la pérdida de la fase activa. Por ejemplo si se ha precipitado  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a partir de nitrato de níquel sobre una alúmina, por calcinación a  $300^\circ\text{C}$  se obtiene  $\text{NiO}$ , pero una parte puede reaccionar con la alúmina dando  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , que es inactivo para la mayoría de las reacciones. Con sílice, parte del precipitado podría reaccionar dando hidrosilicatos de níquel de muy difícil reducción. Este procedimiento es muy utilizado cuando se desean altos contenidos de fase activa.

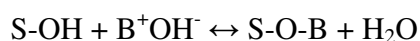
*Adsorción al equilibrio.* En este método las cargas de la fase activa que pueden introducirse están limitadas por la capacidad de adsorción del soporte. Es un método muy adecuado para preparar catalizadores de metales caros y que requieren pequeñas cantidades de fase activa, como por ejemplo los catalizadores de metales caros nobles utilizados en catálisis medio-ambiental, con porcentajes del orden de 0.1 % de Pt, Pd o Rh soportados sobre alúmina. El soporte se pone en suspensión en una disolución con la fase activa a ser adsorbida, y una vez finalizada la adsorción se filtra, seca y se calcina. La adsorción será función de tres factores: punto isoeléctrico del soporte, pH de la disolución y naturaleza del complejo metálico. Una partícula de óxido mineral en suspensión acuosa tiende a polarizarse y cargarse, positiva o negativamente dependiendo del medio en que se encuentre.

El principio de electroneutralidad implica la presencia de una capa de contraiones cerca de la partícula compensando la carga eléctrica del soporte. Esquemáticamente, en medio básico la ecuación de la polarización de la superficie se describe como:



donde S-OH representa el centro de adsorción y  $\text{H}^+\text{A}^-$  el ácido.

Similarmente, en medio básico ocurre lo mismo pero cambiando las polaridades, es decir, la partícula se carga negativamente rodeándose de cationes:



donde  $\text{B}^+\text{OH}^-$  representa la base.

Entre las dos cargas existe un valor de pH donde la partícula está con una carga nula, valor al que corresponde el punto de carga cero o punto isoeléctrico. Este valor es característico de cada óxido. Por ejemplo, la alúmina tiene un valor de punto isoeléctrico de 6-9, comportándose como un sólido anfótero, pudiéndose utilizar para la preparación de los catalizadores tanto complejos aniónicos como catiónicos. Así, si se desea preparar un catalizador de Pt sobre alúmina en disoluciones ácidas deberán adsorberse aniones, por lo que se utilizará el ácido hexacloroplatínico. En medio básico, sin embargo, deberá utilizarse un complejo de naturaleza catiónica, como tetraaminoplatino.

La sílice es un sólido con mayor acidez, su punto isoeléctrico se sitúa alrededor de 2. Para preparar un catalizador por adsorción de Pt sobre sílice tendremos que utilizar un complejo catiónico. El intercambio iónico es similar a la adsorción en disolución, con la única diferencia de la intervención de otros iones diferentes de los protones. Por ejemplo, en un soporte que contiene iones  $\text{Na}^+$  estos pueden ser intercambiados por iones de mayor carga correspondientes al metal que actuará como fase activa en la catálisis, por ejemplo  $\text{Ni}^{2+}$ .

*Impregnación.* Es uno de los métodos más utilizados en la industria para la preparación de catalizadores metálicos soportados debido a la sencillez de método. Consiste en añadir el soporte a una disolución, con el contenido de fase activa deseado, y eliminar el disolvente

por evaporación. Si el volumen de disolución es igual al volumen de poros del soporte, la disolución es embebida por los poros debido a las fuerzas capilares, posteriormente se seca para eliminar el agua retenida en los poros y la sal precursora se deposita sobre el soporte. Este método se denomina impregnación a humedad incipiente.

La velocidad a la que se realiza el secado proporcionará diferentes perfiles de distribución de la fase activa en la partícula del soporte. El precursor, una vez seco, se calcina para descomponer la sal y obtener la fase activa. La temperatura de calcinación debe de seleccionarse de forma muy precisa, ya que las fases activas interaccionan en mayor o menor grado con la superficie de los soportes.

## **1.2. Reacciones de oxidación-extracción de compuestos azufrados**

Existen varios artículos de divulgación científica referentes de la oxidación de compuestos azufrados tales como sulfuros, dibenzotiofeno, así como de varios de sus derivados hacia sus respectivas sulfonas empleando catalizadores heterogéneos. Drago y Burns,<sup>10</sup> investigaron la oxidación completa de EtSPh a etilfenilsulfona con  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando catalizadores heterogéneos de molibdeno o tungsteno. Estos catalizadores fueron preparados sobre carbón activado a partir de disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . La reacción se realizó al poner en contacto el catalizador (1 % en peso de Mo o W) con una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}$ /sulfuro/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los autores no presentan evidencias sobre la naturaleza de las especies activas que se encuentran en el catalizador, pero se sugiere que correspondan a especies del tipo  $\text{MO}(\text{OH})_5^-$  (donde  $\text{M}=\text{Mo}$  o  $\text{W}$ ) y en caso del molibdeno también a  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .

Recientemente, Komintarachat y Trakarnpruk<sup>12</sup> publicaron la oxidación de compuestos modelo de azufre en medio homogéneo. De esta forma, disoluciones de BT, DBT o 4,6-DMDBT en hexano fueron sometidas a oxidación con el sistema peróxido de

hidrógeno/ácido acético/polioxometalatos a 60 °C. Los autores también estudiaron la oxidación de una muestra de petróleo. Entre los polioxometalatos estudiados se encuentran  $W_6O_{19}^{2-}$ ,  $V(VW_{11})O_{40}^{4-}$ ,  $PVW_{11}O_{40}^{4-}$  y  $PV_2Mo_{10}O_{40}^{4-}$ . En general, la especie  $V(VW_{11})O_{40}^{4-}$  presenta los mejores rendimientos para la oxidación de BT, DBT y 4,6-DMDBT a sus respectivas sulfonas con 99 %, 80 % y 55 %, respectivamente, usando DMF como disolvente bajo las siguientes condiciones de reacción: 0.1 mmol de sustrato, 5 mL de hexano, 5 mL de DMF, sustrato/catalizador=100, oxidante/sustrato=30 y ácido acético/peróxido de hidrógeno=1; t=3 h. Para el caso de la muestra de petróleo, es posible reducir de 0.575 a 0.055 % en peso de S.

En este mismo contexto, el DBT y 4,6-DMDBT fueron oxidados a sus respectivas sulfonas con peróxido de hidrógeno en presencia de ácido fosfotúngstico (AF) en un medio bifásico n-octano/ $CH_3CN$ .<sup>8 d)</sup> En un experimento típico, se disolvieron 2.5  $\mu M$  de AF en 0.5 mL de  $H_2O_2$  (30 % en agua) y 50 mL de  $CH_3CN$ . Esta disolución se mezcla con 50 mL de una disolución 10 mM de DBT ó 4,6-DMDBT; el sistema se mantuvo en agitación por 50 y 60 min, respectivamente. De acuerdo a los resultados, las moléculas azufradas una vez oxidadas son extraídas hacia el  $CH_3CN$  dando lugar a una eliminación del 100%. Usando las mismas cantidades de AF,  $CH_3CN$  y  $H_2O_2$  y 3 h de calentamiento a la misma temperatura, una muestra de 50 mL de GLP con 330 ppmp de S, fue desulfurado obteniéndose gasóleo ligero con 44 ppmp de S ó 12 ppmp de S cuando el volumen de  $CH_3CN$  se incrementa a 200 mL. La reacción de oxidación no procede en ausencia de AF o  $CH_3CN$ .

Ramírez *et al*,<sup>15</sup> estudiaron la oxidación de diesel con contenido en azufre de 320 ppmp de S en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador a base de tungsteno,  $WO_3/ZrO_2$ . La reacción se lleva a cabo a 333 K durante 60 min en diferentes disolventes, encontrando que cuando el disolvente es  $\gamma$ -butirolactona, se consigue eliminar el 72 % de



azufre mientras que, cuando el disolvente es acetonitrilo solo se consigue remover el 52 % de azufre.

Actualmente nuestro grupo de investigación se encuentra trabajando en la desulfuración de diesel mediante el desarrollo de un proceso de OE para la producción de diesel con un contenido menor a 15 ppmp de S. En este sentido, hemos reportado previamente la evaluación de la actividad catalítica en la desulfuración oxidativa promovida por molibdeno soportados en alúmina sobre mezclas conteniendo compuestos azufrados modelo y diesel, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y acetonitrilo como el disolvente de extracción.<sup>16</sup> Con el anterior sistema se logró remover el 97.8 % de azufre en diesel bajo condiciones suaves de temperatura y presión, esto es, se obtuvo diesel con ultra bajo contenido de azufre (7 ppmp de S). De esta forma, y con objeto de mejorar la actividad del catalizador previamente citado, en la presente tesis se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de algunos catalizadores y su evaluación como tales en la desulfuración mediante el proceso OE de diesel usando peróxido de hidrógeno.

## **Capítulo 2**

### **Parte experimental**

## Capítulo 2

### Parte experimental

A continuación se indican los reactivos usados en el desarrollo experimental, los cuales se usaron sin un tratamiento posterior. Metanol (99.95 %) (Aldrich), acetonitrilo (99.93 %) (Tecsiquim), 2-etoxietanol (99 %) (Aldrich), etanol (99.9 %) (J. T. Baker), N,N-dimetilformamida (99 +%) (Aldrich), acetona (99.9%) (Fermont),  $\gamma$ -butirolactona (99 +%) (aldrich), etilen glicol (99.8%) (Aldrich), dietanol amina (99 %) (Aldrich), peróxido de hidrógeno (30 %) (Aldrich), heptano (99 %) (Aldrich), dibenzotiofeno (99 %) (Aldrich) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (97 %) (Aldrich). En la preparación de los catalizadores se utilizaron diversos precursores (Aldrich): trióxido de tungsteno (99 +%) (OT), ácido tungstico (99 %) (AT), tungstato de amonio (99.99 %) (TA), metatungstato de amonio (MA), ácido fosfotungstico (AF), molibdato de sodio dihidratado (99.99 %) (SMD), molibdato de amonio (99.98 %) (AM), heptamolibdato de amonio tetrahidratado (84.1 %  $\text{MoO}_3$ ) (AHT), dimolibdato de amonio (>85 %  $\text{MoO}_3$ ) (AD), trióxido de molibdeno (99.5 +%) (MT), fosfomolibdato de amonio hidratado (APH) y ácido fosfomolibdico (PAH), cromato de bario (>99 %) (BC), dicromato de potasio (DP), óxido de cromo (III) (CO), nitrato de cromo noahidratado (98%) (NC), cromato de potasio (CP), dicromato de amonio (99.6 %) (DA), acetato crómico (99.7 %) (AC), permanganato de potasio (99 %) (PP), cloruro de vanadio (III) (CV), y metavanadato de amonio (99 +%) (AMV). Los soportes evaluados fueron: alúmina (Criterion; área sup.: 357  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (AL), alúmina ácida (Aldrich; área sup.: 166  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (AA), alúmina neutra (Aldrich; área sup.: 156  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (AN), alúmina básica (Aldrich; área sup.: 174  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (AB), sílice (Aldrich; área sup.: 321  $\text{m}^2/\text{g}$ )

(SI), titania (UCI Cia.; área sup.: 54 m<sup>2</sup>/g) (TI), titania-Alúmina (UCI Cia.; área sup.: 98 m<sup>2</sup>/g) (TI-AL) y zirconia (Mel Chemicals; área sup.: 382 m<sup>2</sup>/g) (ZI).

Los catalizadores soportados se prepararon por la técnica de adsorción al equilibrio. A manera de ejemplo a continuación se describe la forma en que se procedió experimentalmente. A una disolución acuosa del precursor metálico (15 mL de ácido fosfomolibdico, 0.16 M) se le agregó una cantidad previamente determinada del soporte (6 g de alúmina); el sistema se mantuvo en reposo, con agitación en forma esporádica, por el tiempo necesario para obtener un equilibrio de adsorción estable (24 h). Una vez alcanzado el equilibrio se procedió a separar el soporte, el cual posteriormente se lavó diversas veces con agua destilada hasta asegurar la eliminación de cualquier material no adsorbido (6 veces con 100 mL de agua). Los catalizadores se secaron bajo condiciones ambientales por una noche y en una estufa en presencia de aire (2 h a 130 °C). Con objeto de vislumbrar que metal ofrece la mayor posibilidad de actividad, se prepararon diversos catalizadores a base de precursores de cromo, vanadio, tungsteno y molibdeno, usando como soporte alúmina. Posteriormente y de acuerdo a los resultados obtenidos con la primer serie de catalizadores, se prepararon otras series de catalizadores con precursores de tungsteno y molibdeno pero empleando otros soportes.

Para la evaluación de los catalizadores en la desulfuración mediante el proceso de oxidación-extracción se empleó un diesel con 320 ppmp de S proveniente de la planta de HDS de GLP de la refinería de PEMEX en Tula, Hgo. El análisis cualitativo y cuantitativo de azufre se realizó de acuerdo a la norma ASTM D-5623-04, la cual incluye varias técnicas como son: CG-EM y CG-DEA. Asimismo, se empleó un reactor de vidrio de doble pared (el reactor se calienta mediante agua que pasa entre sus paredes previamente calentada en un baño-circulador). Así, la desulfuración se llevó a cabo al poner en el reactor 25 mL de acetonitrilo a menos que otra casa se indique, 25 mL de diesel o disolución ideal de compuestos azufrados en heptano, 0.2 mL de peróxido de hidrógeno (relación

peroxido/azufre=11, lo cual garantiza la presencia de peróxido de hidrógeno en cualquier momento de la reacción) y 1.6 g de catalizador, en el orden indicado; el sistema se mantiene bajo agitación vigorosa y a la temperatura requerida (60 °C) por el tiempo establecido para la prueba (1 h). Una vez terminado el tiempo de reacción, el reactor se enfría en un baño de agua-hielo y se espera el tiempo necesario para la separación de las fases. Finalmente, se tomó una muestra de la fase correspondiente al diesel para analizar su contenido de azufre. El análisis cuantitativo de azufre se realizó en un analizador de azufre marca Horiba SFLA-1800 con detector de fluorescencia de rayos-X de acuerdo a la norma ASTM D-4294. La concentración de molibdeno en los catalizadores se determinó por espectrometría de absorción atómica (Perkin Elmer 5000).

## **Capítulo 3**

### **Resultados y discusión**

## Capítulo 3

### Resultado y discusión

#### 3.1. Análisis del diesel

En la Tabla 1 se presentan las propiedades generales del diesel usado en las reacciones de desulfuración mediante el proceso de oxidación-extracción. En la Tabla 2 se presenta el análisis cualitativo y cuantitativo de azufre contenido en la misma muestra de diesel; se observa que la especie azufrada que predomina es 4,6-DMDBT con 96 ppmp de S. En general, 165 ppmp de S (51 %) contenido en la muestra corresponde a compuestos refractarios (*i.e.* 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), 4-etil-6-metildibenzotiofeno (4-E-6-MDBT) 2,4,6-trimetildibenzotiofeno (2,4,6-TMDBT), 3,4,6-trimetildibenzotiofeno (3,4,6-TMDBT), 1,4,6-trimetildibenzotiofeno (1,4,6-TMDBT)) que fueron estables al proceso de HDS.

#### 3.2. Evaluaciones generales de desulfuración

Con objeto de conocer de manera más precisa la actividad de los catalizadores sintetizados, en una primera etapa se realizó el proceso de oxidación del diesel en presencia de acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) y peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador, observándose una eliminación de azufre de 16 % después de 1 h. Este resultado puede atribuirse a la oxidación de los compuestos azufrados con peróxido de hidrógeno promovida por acetonitrilo<sup>17</sup> y/o a la remoción de dichos compuestos por simple extracción.<sup>18,19</sup>

Azufre (ppmp)	320
Aromáticos totales (% peso)	34.0
Nitrógeno total (ppmp)	29
Nitrógeno básico (ppmp)	15
Peso específico 20 /4 °C	0.8435
Temperatura de la destilación atmosférica en función del % volumen (°C)	
PIE	153.6
5 %	234.4
20 %	278.7
40 %	273.8
60 %	307.2
80 %	322.8
95 %	344.4
PFE	357.8

Tabla 1. Propiedades del diesel usado en la desulfuración mediante el proceso de oxidación-extracción.

Posteriormente a las evaluaciones ya indicadas, se procedió a evaluar una serie de catalizadores de alúmina (AL) preparados con diferentes precursores metálicos: cromo, molibdeno, tungsteno y vanadio, ver Tabla 3. De los resultados obtenidos, se puede observar que los catalizadores preparados con precursores de tungsteno y molibdeno son los que ofrecen una mayor eliminación de azufre del diesel. Esta primera evaluación fue la base para la selección de los precursores de tungsteno y molibdeno como candidatos a un estudio más detallado. Cabe indicar que en todos los experimentos realizados en la presente tesis solo se encontró, como producto de la oxidación de los compuestos azufrados, a sus



correspondientes sulfonas bajo las condiciones en que se efectuaron las reacciones (vía análisis en CG).

Compuesto	Diesel inicial (ppmp de S)	
	Sin oxidar	1 h. de reacción
4-metildibenzotiofeno	6	3
2-metildibenzotiofeno	1	
3-metildibenzotiofeno	1	
9-metilnaftol[1,2-b]tiofeno	2	
4-etildibenzotiofeno	5	3
4,6-dimetildibenzotiofeno	96	7
2,4-dimetildibenzotiofeno	2	
1,6-dimetildibenzotiofeno	2	
2,9-dimetilnaftol[1,2-b]tiofeno	31	5
4-etil-6-metildibenzotiofeno	29	2
2,4,6-trimetildibenzotiofeno	22	
3,4,6-trimetildibenzotiofeno	16	2
1,4,6-trimetildibenzotiofeno	2	2
C4-dibenzotiofeno	26	4
Otros	78	10
Total	320	40

Tabla 2. Análisis cualitativo y cuantitativo de azufre en el diesel usado en la desulfuración mediante el proceso de oxidación-extracción, sin oxidar y después de 1 h de oxidación

Clave del catalizador (Precursor/suporte)	Precursor de la especie activa	Azufre eliminado (%)
AHT/AL	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50.33
PAH/AL	$12\text{MoO}_3\cdot \text{H}_3\text{PO}_4\cdot \text{XH}_2\text{O}$	83.44
APH/AL	$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{XH}_2\text{O}$	71.19
AD/AL	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	57.61
SMD/AL	$\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23.17
AM/AL	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	28.14
MT/AL	$\text{MoO}_3$	70.52
DA/AL	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	17.88
AT/AL	$\text{H}_2\text{WO}_4$	33.77
DP/AL	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	18.54
AC/AL	$(\text{AcO}_2\text{Cr})_2$	15.89
CO/AL	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	25.16
OT/AL	$\text{WO}_3$	19.86
PP/AL	$\text{KMnO}_4$	15.56
BC/AL	$\text{BaCrO}_4$	21.52
NC/AL	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	23.84
MA/AL	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot \text{XH}_2\text{O}$	54.63
CV/AL	$\text{VCl}_3$	25.16
TA/AL	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	48.67
AF/AL	$12\text{WO}_3\text{H}_3\text{PO}_4\cdot \text{XH}_2\text{O}$	55.95
CP/AL	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	26.82

Tabla 3. Evaluación de catalizadores de alúmina (AL) preparados con diferentes precursores metálicos en la desulfuración de diesel mediante el proceso de oxidación-extracción. Condiciones generales: 25 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 25 mL de diesel, 1.6 g de catalizador,  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=60\text{ min}$ .

### 3.3. Evaluación de la desulfuración con catalizadores de tungsteno

Se realizaron pruebas de oxidación de compuestos azufrados mediante el uso de disoluciones de DBT y 4,6-DMDBT en heptano en concentraciones similares a las presentadas en el diesel, usando el catalizador MA/AL; las oxidaciones presentaron conversiones totales de los compuestos azufrados a sus respectivas sulfonas. Estos resultados son similares a los obtenidos previamente y reportados con un catalizador heterogéneo a base de molibdeno por nuestro grupo de investigación.<sup>16</sup> Es importante destacar que los catalizadores sintetizados por el método de adsorción, han mostrado estabilidad en su fase activa aún después de ser re-utilizado en varias ocasiones para el mismo tipo de reacción.<sup>20,21</sup>

La Figura 1 presenta la recopilación de los resultados obtenidos en la remoción de azufre en diesel mediante el proceso de oxidación-extracción empleando catalizadores de tungsteno, sintetizados con los precursores antes mencionados con AL como soporte. Se observa que la actividad catalítica de estos materiales depende, en gran medida, del precursor empleado en su preparación. De este modo, la actividad catalítica de forma decreciente de acuerdo con el precursor de tungsteno es: AF>MA>TA>AT>OT.

Las actividades anteriormente señaladas, al parecer, se pueden correlacionar con el pH de la disolución de tungsteno usada en la preparación de los catalizadores, el cual a su vez, se encuentra correlacionado con las especies químicas de tungsteno en la disolución (Tabla 4). A partir de un estudio previo de especiación de compuestos de tungsteno en medio acuoso en función de su concentración, bajo condiciones similares con las que se realizó esta investigación<sup>22</sup> (ver Figura 2), a continuación se indican las especies químicas que pueden formarse con sus respectivos intervalos de pH de predominancia:  $\text{WO}_3$ , pH=0-2.3;  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ , pH=2.3-5.5;  $\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2^{10-}$ , pH=5.5-7.7 y  $\text{WO}_4^{2-}$ , pH=7.7-14. Es así como se sugiere que las disoluciones formadas por MA, TA, AT y OT contengan a  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$

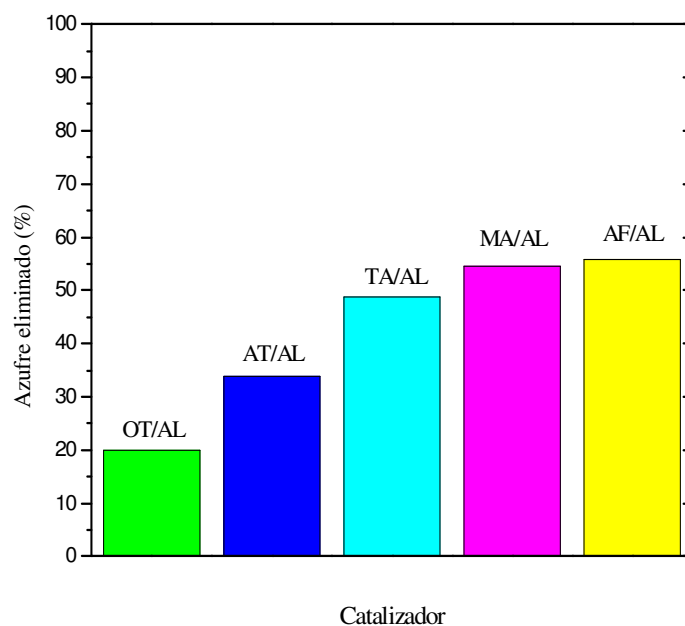


Figura 1. Efecto del precursor de tungsteno en la eliminación de azufre presente en diesel mediante el proceso de oxidación-extracción. Condiciones generales: 25 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 25 mL de diesel, 1.6 g de catalizador,  $T=60^\circ\text{C}$ ,  $t=60$  min.

como la especie predominante en el caso de las dos primeras, mientras que en las dos últimas la misma especie se encuentre en equilibrio con  $\text{WO}_3$ , siendo esta última la especie predominante. Por su parte, la disolución de AF presenta a  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  como especie predominante.<sup>23</sup>

En general, la adsorción específica de especies química metálicas aniónicas generadas en sistemas acuosos (*e.g.* Mo, W, Cr, V) en soportes a base de óxidos metálicos (*e.g.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ), se puede realizar en forma eficaz cuando se consiguen, entre otros aspectos:

a) El hacer interaccionar soportes cuyos valores de pH correspondientes a los puntos isoeléctricos  $\text{pH}_{\text{PI}}$ , sean cercanos pero mayores a los valores de pH de la disolución de la especie química aniónica.

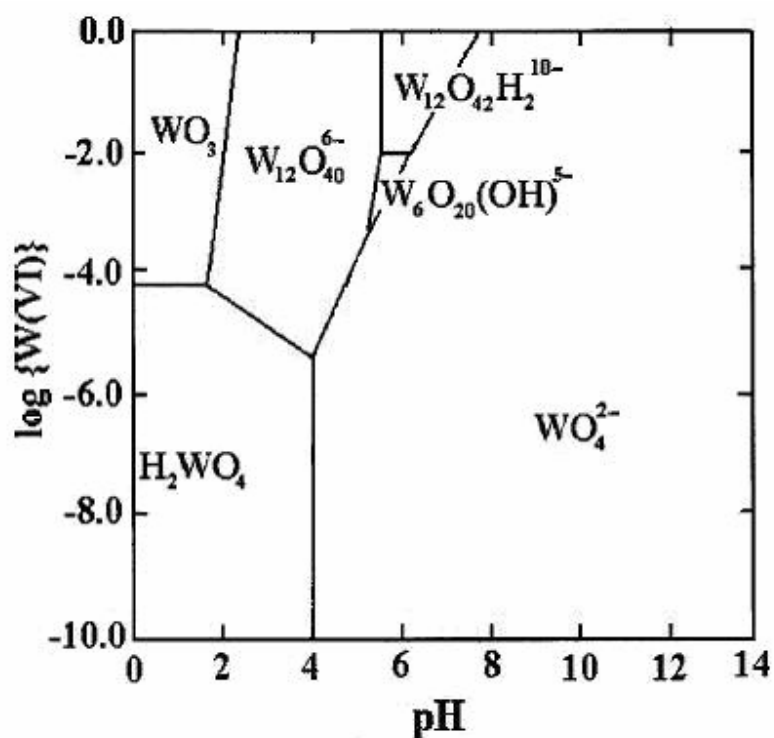


Figura 2. Diagrama de las zonas de predominio de diferentes especies de tungsteno en función del pH. Tomado de la referencia 22.

Precursor de W	Concentración de la disolución (M)	pH <sup>a</sup>	Especie química predominante <sup>b</sup>
AF	0.16	1>	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-c}$
MA	0.16	4.1	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$
TA	0.16	4.3	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$
AT	1.17	1.9	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ , $\text{WO}_3$
OT	0.002 <sup>d</sup>	4.4	$\text{W}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ , $\text{WO}_3$

Tabla 4. Análisis de las especies químicas presentes en las disoluciones acuosas de tungsteno en función del pH. <sup>a</sup>Calculado de acuerdo a la referencia 24. <sup>b</sup>De acuerdo a la referencia 22. <sup>c</sup>De acuerdo a la referencia 23. <sup>d</sup>Calculada a partir de su constante de solubilidad; el OT se adicionó en exceso.

b) Manteniendo sin gran variación el pH de la disolución de la especie química aniónica durante el proceso de adsorción con respecto al valor de pH que presenta la disolución antes de estar en contacto con el soporte.<sup>25-27</sup>

De lo antes citado y tomando en cuenta que el  $pH_{PI}$  de la alúmina se encuentra en el intervalo de 6.0-8.9,<sup>27</sup> se sugiere que para el caso de los catalizadores preparados con alúmina, la especie soportada corresponde a la especie aniónica que predomina en medio acuoso, el  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$ , a excepción del catalizador cuyo precursor es el AF.<sup>25</sup> Para este último caso se ha citado en la literatura el hecho de que la gran diferencia de valores de pH entre el punto isoeléctrico de la alúmina y el de formación de la especie  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,<sup>28</sup> aunado a un corto intervalo de pH ( $0 < pH < 1$ ) para la formación de esta última especie,<sup>29</sup> se promueve la descomposición de  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  a una especie estable a  $pH \sim 8$ , es decir a  $W_{12}O_{42}H_2^{10,30}$  que se propone como la especie soportada en el catalizador.

La Figura 3 presenta el efecto de la relación (peso MA/peso MA+Peso H<sub>2</sub>O) en la preparación de catalizadores soportados en alúmina. Se observa que a una relación de peso de 0.064 la eliminación de azufre es aproximadamente 53 %, mientras que para catalizadores preparados con una relación de peso de al menos 0.122 (disoluciones de MA más concentrada), la eliminación de azufre es del orden de 67 %. Puede sugerirse que los resultados anteriores están relacionados con la cantidad de  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$  adsorbida en la superficie del catalizador, lo cual nuevamente depende del pH de la disolución de MA empleada. Si se toma en cuenta que el intervalo de pH donde predomina la especie  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$  es 2.3-5.5,<sup>22</sup> y que a  $pH=3.9$  prevalece totalmente esta especie, un aumento o disminución del valor de pH con respecto al de 3.9 implica una disminución en la concentración de la especie  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$ . El pH calculado para las disoluciones con relación de peso 0.06, 0.12, 0.18 y 0.22 son 4.48, 4.32, 4.24 y 4.17, respectivamente.<sup>31</sup> De esta forma, un aumento de la relación en peso implica una disminución del pH con tendencia hacia el valor de 3.9 y en consecuencia una mayor adsorción de  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$ .

La Figura 4 presenta la evaluación del efecto del soporte en la eliminación de azufre. Los resultados indican que los catalizadores soportados sobre titania y sílice muestran el mayor y menor rendimiento de remoción de azufre: 71 % y 24 %, respectivamente. Al parecer, el valor de  $pH_{PI}$  del soporte tiene un papel primordial en la actividad del catalizador como anteriormente se indicó.<sup>25-27</sup> De acuerdo a la literatura,<sup>27,32,33</sup> el valor de  $pH_{PI}$  para los soportes evaluados son: SI=1.8-4.3, ZI=5.9-6.7, TI=5.9-6.2 y AL=6.0-8.9. Por su parte, el incremento en la eliminación de azufre con respecto a los diferentes soportes evaluados presenta el siguiente orden: SI=24 %, ZI=40 %, AL=55 %, TI-AL=69 % y TI=70 %. El bajo rendimiento que presenta el catalizador a base de SI se puede atribuir a una actividad catalítica mínima del mismo, probablemente a que no se adsorbieron cuantitativamente algunas de las especies iónicas, específicamente  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$  y

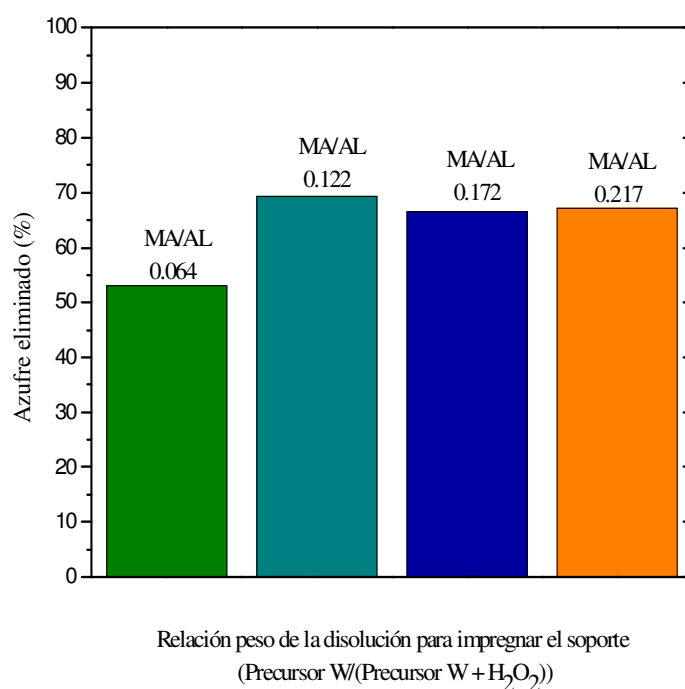


Figura 3. Efecto de la relación [peso MA/(peso MA + peso de H<sub>2</sub>O)] en la desulfuración de diesel mediante el proceso de oxidación-extracción.

$W_{12}O_{42}H_2^{10-}$ , debido al valor bajo del  $pH_{PI}$  de SI con respecto al  $pH=4.1$  de la disolución de MA (comparar con el rendimiento de 16 % obtenido cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizador).<sup>25</sup> Por otra parte, el rendimiento obtenido con el catalizador a base de AL es aproximadamente 20 % menor con respecto al obtenido con TI y TI-AL.

De acuerdo con lo antes indicado, se debería de atribuir esta diferencia en rendimientos a una adsorción menor de especies aniónicas por parte de AL con respecto a TI. En este contexto, trabajos previos indican que bajo condiciones de adsorción al equilibrio, la AL adsorbe menos especies químicas aniónicas que el soporte de TI.<sup>21,25</sup> Este hecho prevalece aún cuando el primer soporte presenta un área superficial entre 3.5 y 6.5 veces mayor con

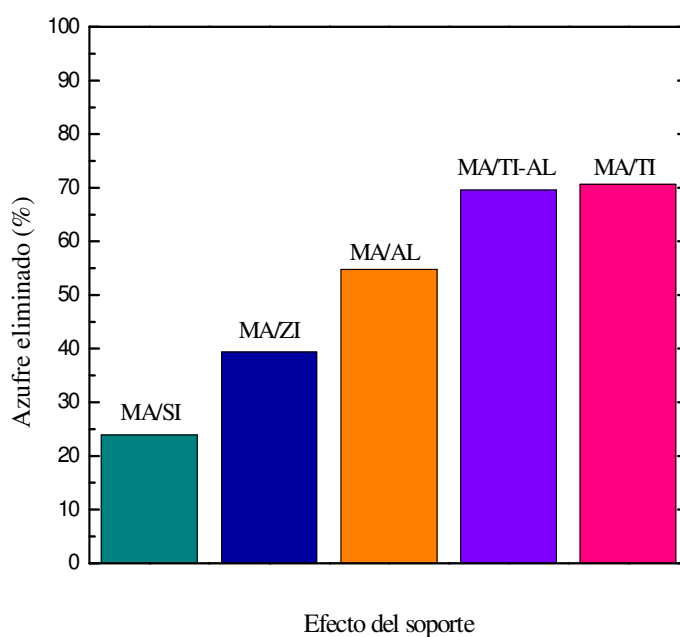


Figura 4. Efecto de la naturaleza del soporte en la eliminación de azufre presente en diesel mediante el proceso de oxidación-extracción. Condiciones generales: 25 mL  $CH_3CN$ , 25 mL diesel. 0.2 mL de  $H_2O_2$ , 1.6 g de catalizador,  $T=60$  °C,  $t=60$  min.



respecto al segundo soporte. A este hecho se le suma que la AL presente aproximadamente el doble de grupos OH por  $\text{nm}^2$  con respecto a TI.<sup>34</sup> Una posible explicación a la mayor actividad de los catalizadores cuando se emplea TI como soporte, es la menor lipofobicidad del catalizador con respecto al preparado con AL que presenta una mucho menor cantidad de grupos OH y con ello una menor interacción de la fase activa del catalizador con el peróxido de hidrógeno y los compuestos azufrados. Una segunda explicación se basa en el hecho de que los grupos OH de naturaleza básica contenidos en AL presenten valores de  $\text{pK}_{a1}$  bastante bajos (*i.e.*  $\text{Al-OH}_2^+ \rightarrow \text{Al-OH} + \text{H}^+$ ), además de que esos grupos OH básicos se encuentren en mayor proporción que los OH ácidos y neutros<sup>21</sup> o bien, la TI presente grupos OH básicos con valores de  $\text{pK}_{a1}$  altos y en menor cantidad que los OH ácidos y neutros. Finalmente, otra posible explicación sea debida al incremento del valor de  $\text{pH}_{\text{PI}}$  para el soporte TI promovido por la adición de cationes metálicos (*e.g.*  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) durante su síntesis.<sup>35</sup> Argumentos similares se pueden sugerir para explicar el rendimiento de remoción de azufre de aproximadamente 40 % obtenido cuando se emplea el soporte ZI.

### **3.4. Evaluación de la desulfuración con catalizadores de molibdeno**

Al igual que para el caso de los catalizadores a base de tungsteno, en este apartado se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de los catalizadores preparados con precursores de molibdeno, así como el efecto de algunas variables del proceso en el rendimiento de azufre eliminado. En un primer paso, se evaluó el efecto del precursor de molibdeno usando AL como soporte en la síntesis de los catalizadores; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5. Los rendimientos de remoción de azufre alcanzados en la reacción, atendiendo a los diferentes precursores, son 23.2 %, 28.1 %, 50.3 %, 57.6 %, 70.5 %, 71.2 % y 83.4 % con SMD, AM, AHT, AD, MT, APH y PAH, respectivamente.

Estos rendimientos pueden razonarse de manera similar como se hizo con los ejemplos del tungsteno. En la Tabla 5 se especifican las especies predominantes en función del pH de las disoluciones utilizadas en la preparación de los catalizadores, para cada uno de los precursores estudiados. El pH del punto isoeléctrico para AL es  $pH_{PI}=6-8.9$  (Tabla 6), por lo que es un hecho que sus grupos OH se encuentren protonados (en mayor o menor grado) en las disoluciones a partir de las cuales se prepararon los catalizadores. Para PAH/AL, se deduce que la concentración de  $Mo_8O_{26}^{4-}$  y  $Mo_{36}O_{122}^{8-}$  es aproximadamente similar pero en mayor grado que  $Mo_7O_{24}^{6-}$  (ver Figura 6), sin embargo, la alta reactividad con respecto a los demás catalizadores se puede atribuir a la presencia de  $PO_4^{2-}$ , ya que al encontrarse esta especie adsorbida en el soporte puede generar un mayor carácter electrofílico en el Mo por efectos inductivos.<sup>36</sup>

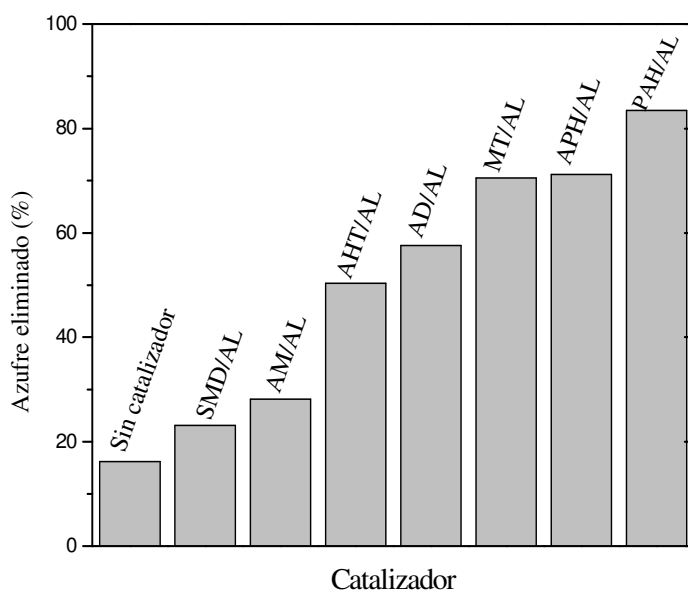


Figura 5. Efecto del precursor de molibdeno usado en la preparación del catalizador sobre la reacción de oxidación-extracción de azufre en diesel. Condiciones generales: 25 mL  $CH_3CN$ , 25 mL diesel, 0.2 mL de  $H_2O_2$ , 1.6 g de catalizador,  $T=60\ ^\circ C$ ,  $t=60$  min.

Precursor de Mo	Concentración de la disolución ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )	pH <sup>a</sup>	Especie química predominante <sup>b</sup>
PAH <sup>c</sup>	1.99 M	1.5	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , $\text{Mo}_{36}\text{O}_{122}^{8-}$ , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , $\text{PO}_4^{2-}$
APH	1.99 M	2.5	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , $\text{Mo}_{36}\text{O}_{122}^{8-}$ , $\text{PO}_4^{2-}$
MT <sup>d</sup>	0.0034 M	4.2	$\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
AD	1.16 M	2.5	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , $\text{Mo}_{36}\text{O}_{122}^{8-}$
AHT	1.12 M	4.0	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$
AM	1.22 M	6.4	$\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$
SMD	1.07 M	9.0	$\text{MoO}_4^{2-}$

Tabla 5 Análisis de las especies químicas presentes en las disoluciones acuosas de molibdeno. <sup>a</sup>Calculado de acuerdo a la referencia 24. <sup>b</sup>De acuerdo a la referencia 45. <sup>c</sup>De acuerdo a la referencia 46. <sup>d</sup>Calculada a partir de su constante de solubilidad; el OT se adicionó en exceso.

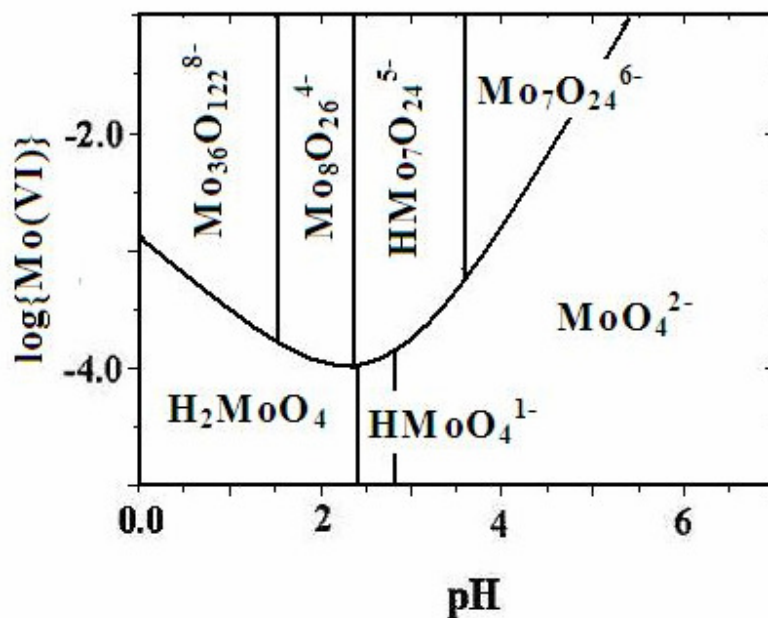


Figura 6. Diagrama de zonas de predominio de especies de Mo en función del pH. Tomado de la referencia 45.

Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)	pH (Soln. acuosa al 5 % )
AA	166	0.26	61	4.5± 0.5
AN	156	0.26	66	7.5 ± 0.5
AB	174	0.27	59	9.5 ± 0.3
AL	357	0.83	91	6-8.9

Tabla 6. Propiedades de textura de tres soportes de alúmina: AA ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida), AN ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básica) y AB ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutra).

En este sentido, García *et al.*<sup>16</sup> reportaron evidencias espectroscópicas mediante un estudio por IR, Raman, <sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al CP-MAS NMR, <sup>27</sup>Al MAS NMR y <sup>31</sup>P NMR de la presencia de polimolibdatos y fosfatos en un catalizador de molibdeno soportado en alúmina.

Para APH/AL, se infiere que la cantidad de Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> y Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> es similar entre sí, la cual en su conjunto, es aproximadamente igual a la de Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> y Mo<sub>36</sub>O<sub>122</sub><sup>8-</sup> en PAH/AL. La principal diferencia entre AL/APH y AL/PAH es la cantidad de PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorbido. Al parecer, la presencia de Mo<sub>36</sub>O<sub>122</sub><sup>8-</sup> no justifica la diferencia entre estos catalizadores, ya que el catalizador a base de MT presenta un rendimiento similar al de APH, en el cual se excluye la participación de la especie Mo<sub>36</sub>O<sub>122</sub><sup>8-</sup>.

Para el caso de MT/AL, las posibles especies activas son Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> y MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Por su parte el catalizador SMD/AL al parecer solo presenta a la especie MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; el bajo rendimiento con este catalizador no necesariamente implica que la especie MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presente una baja actividad. Esto es, dado el pH de la disolución de SMD (8.96) y el pHPi de AL (6-8.9) se esperaría una adsorción mínima de dicha especie.

AD/AL debería presentar un rendimiento similar al preparado con APH ya que se espera que las especies adsorbidas así como su concentración, sean las mismas o muy similares debido a que el pH de las disoluciones respectivas son muy cercanos y bajos; es probable que la diferencia radique en la concentración de Mo total en la disolución con la cual se prepararon.

Del diagrama de zonas de predominio de especies, se aprecia que para la disolución a partir de la cual se preparó AHT/AL, predomina en la disolución la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , el cual debería de adsorberse en mayor cantidad que  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La eliminación de azufre con este catalizador es muy semejante a la del preparado con AD, en el cual se adsorbe principalmente  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ .

El bajo rendimiento de remoción de S obtenido con AM/AL, al igual que con SMD/AL, puede entenderse como consecuencia del poco Mo adsorbido sobre el soporte a consecuencia de la cercanía del pH de su correspondientes disolución y el  $\text{pH}_{\text{PI}}$  del AL.

Considerando los anteriores resultados, los precursores AHT y PAH fueron la base para la preparación de otros catalizadores y, de este modo, explorar otros parámetros en de su síntesis y reactividad. Es por ello que una segunda acción fue usar distintos soportes a base de alúmina cuya principal diferencia radica en su pH (debido a la incorporación de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  durante su preparación). Los soportes usados fueron alúmina ácida (AA), alúmina neutra (AN) y alúmina básica (AB) y sus principales propiedades físicas se listan en la Tabla 6. El volumen de poro es muy similar para los tres soportes mientras que el área superficial y el tamaño de poro presentan una diferencia cercana a 17 % y 6 % respectivamente.

La Figura 5 muestra el efecto de la acidez del soporte sobre el rendimiento de la reacción de oxidación-extracción de azufre en diesel. Los catalizadores AHT/AB (4.07 % en peso de Mo), AHT/AN (3.62 % en peso de Mo) y AHT/AA (3.57 % en peso de Mo)

Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)	pH (Soln. acuosa al 5 %)
AA	166	0.26	61	4.5 ± 0.5
AN	156	0.26	66	7.5 ± 0.5
AB	174	0.27	59	9.5 ± 0.3
AL	357	0.83	91	6-8.9

Tabla 6. Propiedades de textura de tres soportes de alúmina: AA ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida), AN ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básica) y AB ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutra).

muestran un rendimiento de remoción de S similar y cercano a el 70 %, siendo AHT/AB el que menor actividad presenta y AHT/AA el que mayor actividad presenta.

Estos resultados sugieren que las especies de molibdeno adsorbidas sobre la superficie del soporte, son probablemente las mismas o sean especies muy similares; Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> y MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, principalmente (Tabla 5). Este hecho esta apoyado por el porcentaje de eliminación de azufre de 71.85 % obtenido cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de 0.1235 g de AHT sin soportar (cantidad de molibdeno similar a la encontrada en los catalizadores sintetizados con este precursor y aproximadamente de 3.5 % en peso de Mo). Se observa que el catalizador AHT/AB contiene mayor cantidad de Mo respecto al de AHT/AN y AHT/AA como era de esperarse de acuerdo con las diferencias entre el pH<sub>PI</sub> y el pH de sus disoluciones a partir de las cuales fueron preparados; es decir, mientras mayor sea pH<sub>PI</sub>-pH<sub>sol</sub>, mayor es la adsorción de molibdatos y/o polimolibdatos. Sin embargo, es probable que la mayor actividad de AHT/AA (el de menor cantidad de Mo de la serie AHT) se deba a la menor lipofobicidad del catalizador con respecto a la que presenta AHT/AN y AHT/AB, que provoque una mejor interacción con los compuestos azufrados y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El efecto de la acidez del soporte sobre el rendimiento de la reacción de oxidación-extracción,

es más evidente cuando se usa PAH como precursor el de molibdeno. Los rendimientos alcanzados en la eliminación de azufre son 71.57 %, 81.11 % y 89.07 % cuando se usan los catalizadores PAH/AB, PAH/AN y PAH/AA, respectivamente. Similares argumentos a los empleados para interpretar los resultados con los catalizadores de AHT, pueden usarse para describir este último comportamiento.

En la Figura 6 se muestra el efecto del disolvente utilizado en la reacción de eliminación de compuestos azufrados por el proceso de oxidación-extracción usando el catalizador AHT/AL. Del análisis de esta figura, puede observarse que con el uso de disolventes apróticos se obtienen mejores rendimientos en la eliminación de compuestos azufrados en diesel, que con el uso de disolventes próticos. El rendimiento obtenido con cada uno de los disolventes apróticos es: 3.97 %, 34.10 %, 36.42 % y 47.01 % con acetona, N,N-dimetilformamida, acetonitrilo y  $\gamma$ -butirolactona, respectivamente. De lo anterior, es

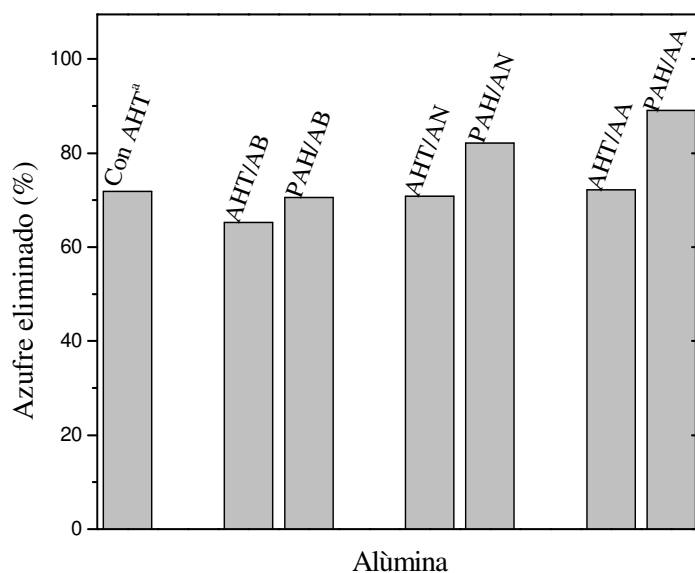


Figura 5. Efecto de la acidez del soporte sobre la eliminación de azufre usando AHT y PAH. 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue usado. Condiciones generales: 25 mL CH<sub>3</sub>CN, 25 mL diesel, 0.2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.6 g de catalizador, T=60 °C, t=60 min.

posible observar que existe una correlación entre los rendimientos obtenidos y la constante dieléctrica de los disolventes apróticos (*i.e.* acetona (20.7), N, N, dimetilformamida (36.71), acetonitrilo (37.5) y  $\gamma$ -butirolactona (39)), a mayor constante dieléctrica mayor rendimiento en la reacción. Es posible que los resultados indicados se deban, en parte, a que disolventes apróticos con constante dieléctrica alta estabilizan apreciablemente especies cargadas, como es el caso de las especies involucradas en reacciones de adición nucleofílica ( $SN_1$ ) y estados de transición que involucran cargas,<sup>36</sup> ambos como se verá, involucrados en la reacción de oxidación de acuerdo con el mecanismo de reacción que se propone.

En la Figura 7 es posible observar el rendimiento de la reacción de oxidación-extracción de compuestos azufrados en diesel (320 ppmp de S) en función del tiempo usando el catalizador PAH/AA, el cual presentó la mayor eliminación de azufre de todos los catalizadores estudiados.

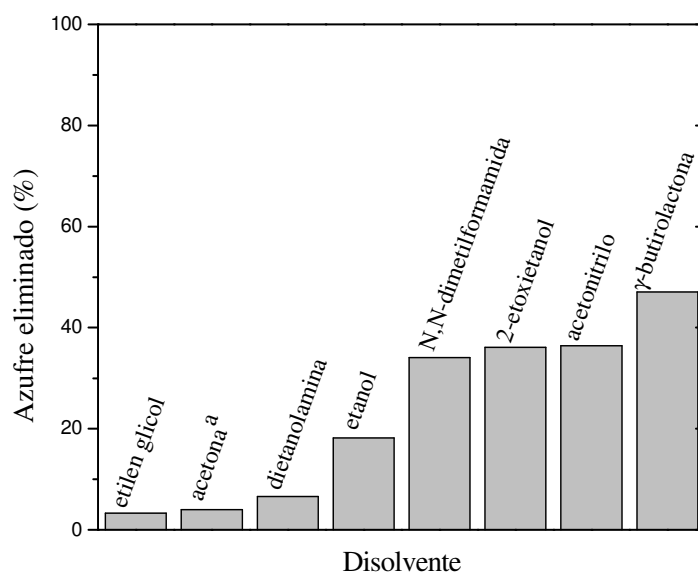


Figura 6. Efecto del disolvente en la reacción oxidación-eliminación de azufre en diesel. Condiciones generales: ver parte experimental.



Se observa que es posible remover el 87.5 % de azufre (40 ppmp de S) o el 97.8 % de azufre (7 ppmp de S) en 60 min y 75 min de reacción, respectivamente. En la Tabla 2 se puede observar el análisis cualitativo y cuantitativo de azufre para una hora después de oxidación. Ishihara *et al.*<sup>37</sup> reportaron recientemente la reducción de azufre de una muestra de GLP desde una concentración de 39 a 5 ppmp de S mediante el proceso de oxidación-extracción en continuo. Por su parte, Hulea *et al.*<sup>8a</sup> y Ramírez *et al.*<sup>15</sup> reportaron la remoción de azufre en muestras de diesel y tiempos de reacción similares a los utilizados aquí, obteniendo rendimientos de 80 % y 56 %, respectivamente. Asimismo, en la Figura 7 se muestra la cinética de la eliminación de azufre. Los resultados se ajustan adecuadamente ( $r=0.9968$ ) al modelo de la ecuación de velocidad de pseudo primer orden,  $\ln[S]/[S_0]=-kt$  donde  $k=Ae^{(-E_a/RT)}$ . Esta correlación nos permite tratar a la reacción de oxidación como una reacción de primer orden con respecto a la concentración de compuestos azufrados con una constante de velocidad  $k=0.0007 \text{ min}^{-1}$ , una energía de activación aparente  $E_a=15.3 \text{ kcal/mol}$  y un factor pre-exponencial  $A=7.8 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Existen diversos trabajos en el campo de la OE bajo condiciones de catálisis homogénea, en los cuales se reportan parámetros de reacción similares a los encontrados aquí. Te *et al.*<sup>38</sup> reportaron la oxidación de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en tolueno usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante y  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ; las energías de activación aparente y factores pre-exponencial encontrados en este sistema para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT fueron  $E_a=10.7 \text{ kcal/mol}$ ,  $11.2 \text{ kcal/mol}$  y  $11.7 \text{ kcal/mol}$  y  $A=3.8 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ ,  $3.8 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$  y  $2.43 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, a temperaturas  $50\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Borah *et al.*<sup>39</sup> reportaron la oxidación de DBT con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido acético}$  usando una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$ -aceite como disolvente a  $50\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la reacción muestra un orden de reacción de 1 y 0 en la concentración de compuestos azufrados y peróxido de hidrógeno, respectivamente, y una energía de activación aparente  $E_a=13.04 \text{ kcal/mol}$  y un factor pre-exponencial  $A=1.2 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ .

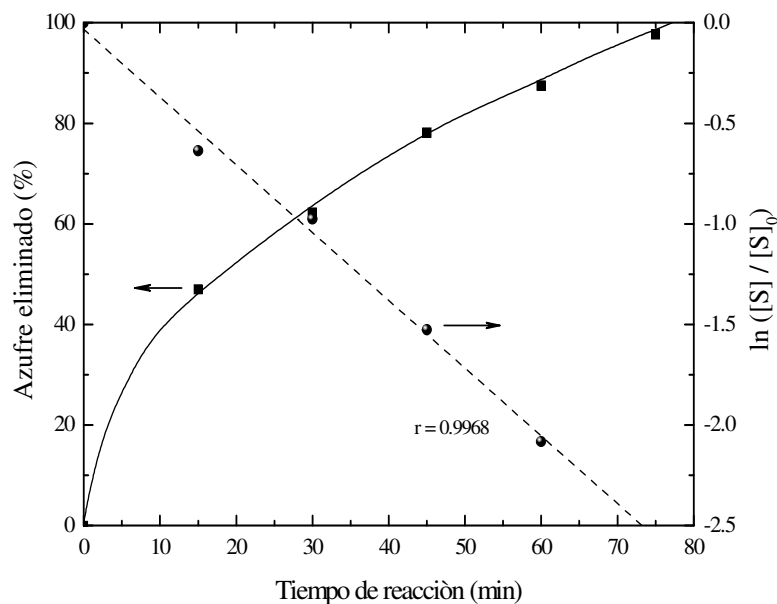


Figura 7. Línea continua: Eliminación de compuestos azufrados en el diesel en función del tiempo. Línea discontinua:  $\ln([S]/[S]_0)$  en función del tiempo de reacción. Condiciones generales: 25 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 mL diesel, 0.2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 15656 g AHT/AA,  $T=60^\circ\text{C}$ .

En la Figura 8 se muestran los rendimientos obtenidos en la eliminación de azufre mediante el proceso de oxidación-extracción de compuestos azufrados en diesel para varias temperaturas de calentamiento usando el catalizador AHT/AL. Se observa un incremento importante en el rendimiento del 18 % al pasar de una temperatura de 40 a 70 °C; una temperatura mayor a 70 °C no genera un incremento notable en el rendimiento de la eliminación de azufre. A temperaturas mayores a 90 °C se observa una disminución ligera en la eliminación de azufre la cual puede deberse a la descomposición térmica del catalizador y/o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>40,41</sup> El rendimiento en la reacción de desulfuración de diesel a 345 K es aproximadamente 10 % mayor que el obtenido a 335 K, por lo que se puede considerar que la temperatura de calentamiento adoptada en el desarrollo de este trabajo es adecuada.

La Figura 9 muestra el efecto en el rendimiento de la eliminación de azufre en diesel cuando se incrementa el volumen de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en la reacción, así mismo, se muestra el efecto

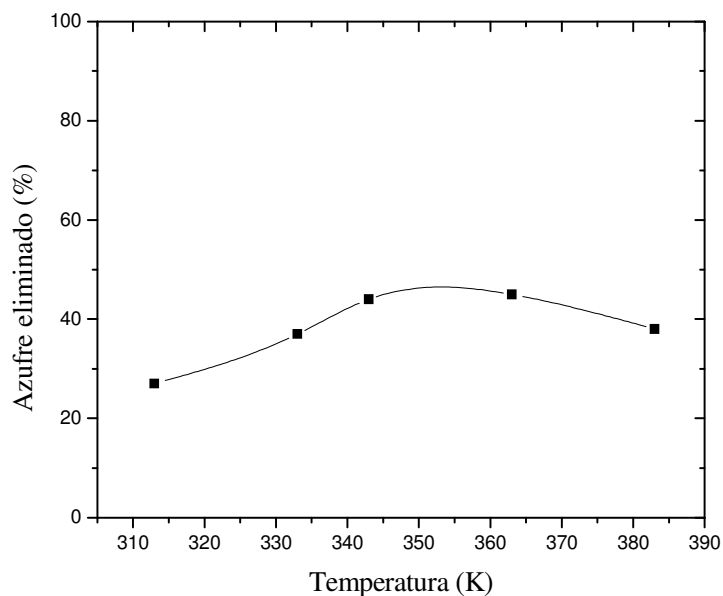


Figura 8. Efecto de la temperatura sobre la eliminación de azufre. Condiciones generales: ver parte experimental, 1.6 g de AHT/AL.

del incremento de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento de la reacción.

La reacción de desulfuración sufre un incremento del 20 % aproximadamente, cuando el volumen de disolvente se incrementa desde 15 mL hasta 25 mL. Este incremento puede deberse a la promoción de la oxidación con  $H_2O_2$  promovida por el  $CH_3CN$  y/o una mayor extracción por parte del acetonitrilo<sup>18,42,43</sup> de compuestos azufrados, tanto oxidados como no oxidados, o también, a la mayor interacción de los compuestos azufrados con los sitios activos del catalizar.

Por su parte, un aumento en la cantidad de peróxido de hidrógeno no genera un gran cambio en la eliminación, este comportamiento concuerda con la observación previamente hecha de que bastan 0.2 mL para tener en exceso al peróxido de hidrógeno.

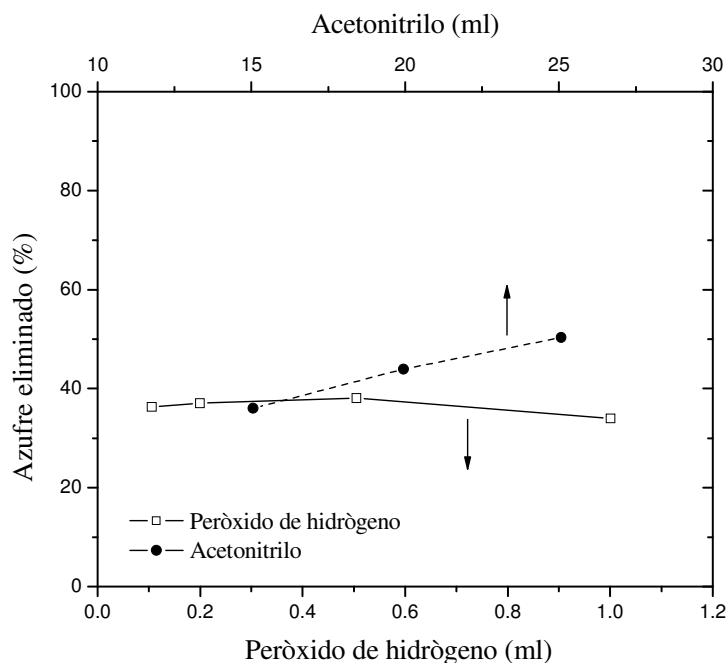


Figura 9. Efecto de la concentración de  $H_2O_2$  y cantidad de acetonitrilo sobre la eliminación de azufre. Condiciones generales: ver parte experimental, 1.6 g de AHT/AL.

Cabe indicar que se evaluó la actividad del catalizador AHT/AL después de someterse por 30 veces al proceso de oxidación-extracción de diesel. Los resultados muestran que la eliminación de azufre prácticamente es la misma en cada una de las pruebas realizadas, de lo cual se infiere que la actividad del catalizador se mantiene constante aún después de varios experimentos. Esto demuestra su alta estabilidad.

### 3.5. Mecanismo de reacción

De acuerdo con los resultados anteriores, es posible postular un mecanismo de reacción para la reacción de oxidación de compuestos azufrados con peróxido de hidrógeno promovida por meta o polimetaltos (*e.g.* Mo, W), el cual se basa en los resultados obtenidos y la literatura correspondiente; a manera de ejemplo se toma el caso del

molibdeno. El ciclo catalítico se inicia cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  ataca nucleofílicamente al Mo (VI), presente en molibdatos o polioxomolibdatos (1) en la superficie del catalizador, lo cual da lugar a especies del tipo hidroperoxomolibdatos (2), ver Figura 11. Es posible que los oxígenos peroxidícos del hidroperoxomolibdato, pierdan densidad electrónica<sup>42</sup> debido a la deslocalización de electrones por efecto resonante por parte de los oxígenos de tipo oxo quedando, de esta forma, los oxígenos de tipo peroxidícos con carácter electrofílico. De esta forma, el átomo de azufre en (3) puede atacar nucleofílicamente al átomo de oxígeno más electrofílico en (4), generando de esta forma la oxidación del azufre a su respectivo sulfóxido (5), agua y la regeneración del molibdatos o polioxomolibdatos.<sup>43</sup> Posteriormente y de forma similar, el sulfóxido puede sufrir una segunda oxidación para dar la respectiva sulfona (6). Cabe indicar que la presencia de grupos fosfatos en la superficie del catalizador pueden propiciar un mayor carácter electrofílico en el átomo de molibdeno vía efectos inductivos involucrando al soporte,<sup>44</sup> lo cual da como resultado final una mayor actividad para la oxidación de azufre.

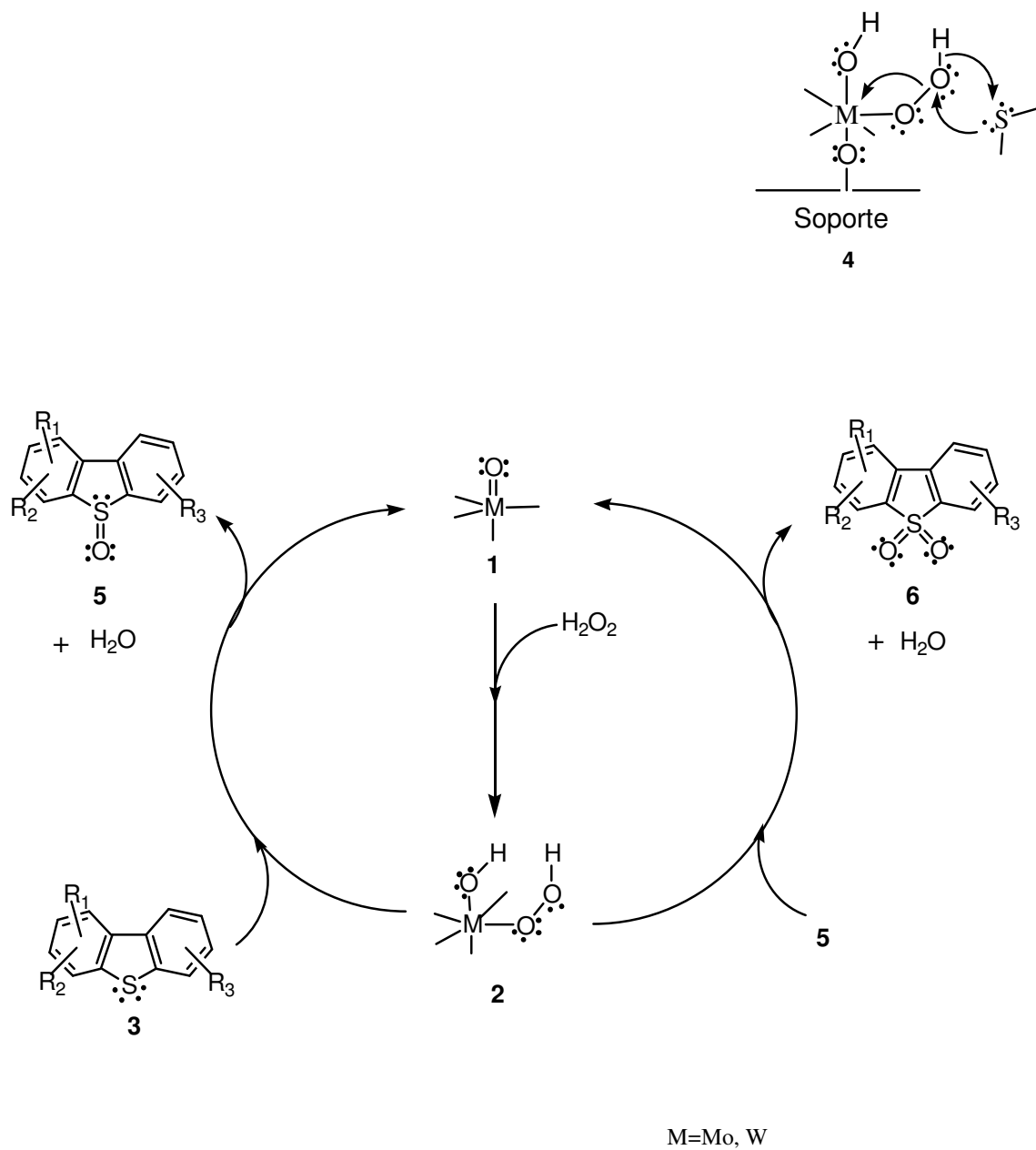


Figura 11. Posible mecanismo de reacción en la oxidación de compuestos azufrados

## **Conclusiones**

## Conclusiones

### Tungsteno

De los catalizadores preparados por el método de adsorción al equilibrio, al menos, el obtenido a partir de AM y AL presenta un actividad buena para la oxidación del compuesto refractario 4,6-DMDBT en heptano. Por su parte, los catalizadores a base de MA y TI presentan un actividad aceptable al promover una eliminación de 71 % de azufre para una carga de diesel con un contenido de por lo menos 51 % de azufre como compuestos refractarios azufrados. La disminución de la actividad del catalizador cuando se emplea en la oxidación de una carga real, al parecer, se debe a cuestiones de lipoficidad por parte del catalizador. A partir de un análisis de especiación de sugiere que las especies activas soportadas en los catalizadores que promueven la oxidación corresponden a:  $W_{12}O_{40}H_2^{6-}$  y  $W_{12}O_{42}H_2^{10-}$ . En general, se presenta la posibilidad de obtener diesel con un contenido de azufre menor a 15 ppm empleando valores de tiempo de reacción mayores a una hora.

### Molibdeno

Es posible remover el azufre en diesel desde una concentración de 320 ppmp de S hasta menos de 10 ppm de S a 60 °C a presión atmosférica usando el catalizador AHT/AA, preparado por adsorción al equilibrio. Los restantes catalizadores a base de molibdeno preparados durante este trabajo, muestran actividades menores para lo que se sugiere que las especies adsorbidas y/o sus concentraciones, son diferentes en cada catalizador y dependen del pH de la disolución a partir de la cual se prepararon y del  $pH_{PI}$  del soporte. En general, son mejores los rendimientos de la reacción de oxidación-extracción en disolventes apróticos que en disolventes próticos, siendo la  $\gamma$ -butirolactona donde se obtiene los mejores rendimientos.



En acetonitrilo y usando el catalizador AHT/AL, la reacción no requiere de un gran exceso en la concentración de peróxido de hidrógeno para que se lleve a cabo la reacción con buenos rendimientos. Con este mismo catalizador, el incremento en el rendimiento de la eliminación de azufre no se ve afectado de manera importante con el incremento en el volumen de acetonitrilo, al pasar de 15 mL a 25 mL.

El catalizador muestra una actividad constante aun después de ser sometido varias veces a la reacción de oxidación extracción.

La alta reactividad de los compuesto refractarios en OE, esta relacionada con la densidad electrónica sobre el átomo de azufre de tal manera que, a mayor densidad electrónica mayor reactividad frente a la oxidación.

## **Bibliografía**

## Bibliografia

- 1.- Kabe T., Ishihara A. and Quian W., *Hidrodesulfurization and hydrodenitrogenation chemistry and engineering*, Wiley-VCH., Tokyo, **1999**.
- 2.- Bianchini C. and Meli A., *Journal of Chemical Society Dalton Transitions.*, **1996**, 801.
- 3.- Gates B. C., Katzer J. R. and Schuit G. C. A., *Chemistry of catalytic processes*, McGraw-Hill, New York, **1979**.
- 4.- Babich I. V. and Mouljia J. A., *Fuel*, **2003**, 82, 607.
- 5.- Venner S. F., *Hydrocarbon Processings. International Edition*, **2000**, 51, 5.
- 6.- Mayo S., Gudde N. J., Brevoord E., Plantenga F. and Hoekstra G., *Paper AM-02-38, National petroleum and refiners association annual meeting*, San Antonio Texas, 17-19 March, **2002**.
- 7.- Song C. and Ma X., *Applied. Catalysis B*, **2003**, 41, 207.
- 8.- a) Hulea V., Fajula F. and Bousquet J., *Journal of Catalysis*, **2001**, 198, 179. b) Anisimov A. V., Fedorova E. V., Lesnugin A. Z., Senyavin V. M., Aslanov L. A., Rybacov V. B. and Tarakanova A. V., *Catalysis Today*, **2003**, 78, 319. c) Palomeque J., Clacens J. M. and Figueras F., *Journal of Catalysis*, **2002**, 211, 103. d) Yazu K., Yamamoto Y., Furuya T., Miki K. and Ukegawa K., *Energy & Fuel*, **2001**, 15, 1535.
- 9.- Collins F. M., Lucy A. R. and Sharp C., *Journal of Molecular Catalysis A*, **1997**, 117, 397.
- 10.- Drago R. S. and Bruns D. S., *Journal of Catalysis*, **1997**, 166, 377.
- 11.- Mei H., Mei B. W. and Yen T. F., *Fuel*, **2003**, 82, 405.
- 12.- Komintarachat C. and Trakarnpruk W., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 1853.
- 13.- Schwarz J. A., Contescu C. and Contescu A., *Chemical Reviews*, **1995**, 95, 477.

- 14.- Clark J. H., Kybett A. P. and Macquarrie D. J., *Supported Reagents: Preparation, Analysis and Applications*, VCH, New York, **1992**.
- 15.- Ramírez-Verduzco L. F., Torres-García E., Gómez-Quintana R., González-Peña V. and Murrieta-Guevara F., *Catalysis Today*, **2004**, 98, 289.
- 16.- García-Gutiérrez J. L., Fuentes G. A., Hernández-Terán M. E., Murrieta F., Navarrete J. and Jiménez-Cruz F., *Applied Catalysis: A*, **2006**, 305, 15.
- 17.- Dumitriu E., Guimon C., Cordoneanu A., Casenave S., Hulea T., Chelaru C., Martinez H and Hulea V., *Catalysis Today*, **2001**, 66, 529.
- 18.-Gómez-Bernal H. and Cedeño-Caero L., *International Journal of Chemical Engineering*, **2005**, 3, A28.
- 19.- Otzuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imai T. and Kabe T., *Energy & Fuel*, **2000**, 14, 1232.
- 20.- Mulcahy F. M., Fay M. J., Proctor A., Houalla M. and Hercules D. M., *Journal of Catalysis*, **1990**, 124, 231.
- 21.- Vissenberg M. J., Joosten L. J. M., Heffels M. M. H., Van Welsenens A. J., De Beer V. H. J., Van Santen R. A. and Van Veen J. A. R., *Journal of Physical Chemistry: B*, **2000**, 104, 8456.
- 22.- Anik M. and Osseo-Asare K., *Journal of Electrochemical Society*, **2002**, 149, 224.
- 23.- Himero S., Takamoto M. and Ueda T., *Bulletin of the chemical Society of Japan*, **2005**, 78, 1463.
- 24.- Snoeyink V. L. and Jenkins D., *Water Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., USA, **1980**.
- 25.- Wang K. and Hall K., *Journal of Catalysis*, **1982**, 77, 232.
- 26.- Deo G. and Wach I. E., *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 5889.
- 27.- Kim D.S. Segawa K., Soeya T. y Wachs I. E., *Journal of Catalysis*, **1992**, 136, 539.
- 28.- Pizzio L. R., Vazquez P. G., Cáceres C. U. and Blanco M. N., *Applied Catalysis: A*, **2003**, 256, 125.

- 29.- Caliman E., Diaz J. A., Diaz S. C. L. and Prado A. G. S., *Catalysis Today*, **2005**, *107*, 816.
- 30.- Cruywagen J. J., *Advances in Inorganic Chemistry*, **2001**, *49*, 127.
- 31.- Hu H., Wachs I. E. and Bara S. R., *Journal of physical Chemistry*, **1995**, *99*, 10897.
- 32.- Kosmulski M., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, *99*, 255.
- 33.- Anderson j. R., *Structure of metallic catalysts*, Academia Press, New York, USA, **1975**.
- 34.-Vordonis L., Akrapopulu A., Koatsoukos P. G. and Lycorghiotis A., *Studies in Surface Science Catalyst*, **1983**, *31*, 309.
- 35.- Buró R., Holpins E., Hayes M., Ruth K. and Sullivan J. A., *Applied Catalysis: B*, **1998**, *19*, 199.
- 36.- Sykes P., *Mecanismos de reacción en química orgánica*, Segunda edición, Reverté, Barcelona, **1982**.
- 37.- Ishihara A., Wang D. H., Dumeignil F., Amano H., Quian E. W. and Kabe T., *Applied Catalysis: A*, **2005**, *279*, 279.
- 38.- Te M., Fairbridge C. and Ring Z., *Applied Catalysis: A*, **2001**, *219*, 267.
- 39.- Borah D., Baruah M. K and Inamul H., *Fuel*, **2001**, *80*, 1475.
- 40.- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F. and Murrieta F., *Catalysis Today*, **2005**, *107*, 564.
- 41.- Shiraishi Y., Iría T and Komasaawa I., *Journal of Engineering of Japan*, **2002**, *35*, 1305.
- 42.- Bassolo F. and Pearson R. G., *Mechanisms in inorganic reactions*, Second edition, Wiley, New York, **1964**.
- 43.- March J, *Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanisms and Structure*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.

44.- Meunier B., *Metal-oxo and metal-peroxo species in catalytic oxidations. In structure and bonding*, Springer, **1997**.

45.- Baes C. and Mesner R.E. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, **1976**.

46.- Okuhara T., Mizuno N. and Misono M., *Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds in Advances in Catalysis*. **1999**, *41*, 113.

## **Apéndice**

## A. Definición de algunos términos técnicos.

**Actividad catalítica:** se define como la habilidad de un catalizador para convertir específicamente el hidrocarburo en un producto mas ligero bajo condiciones de operación específica. Bajas temperaturas de operación indican elevada actividad.

**Adsorción:** proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

**Agente oxidante:** un agente oxidante es aquella especie química que acepta electrones en cuyo caso se denomina aceptor de electrones. En este contexto, el ion ferrocenio  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  puede aceptar un electrón y transformarse en ferroceno  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . En otra acepción más coloquial, el oxidante transfiere átomos de oxígeno al sustrato. En este contexto, el oxidante puede ser descrito como un agente oxigenante a un agente de transferencia de electrones. Óxidos o polióxidos como el permanganato  $\text{MnO}_4^-$ , cromato  $\text{CrO}_4^-$  son ejemplos de agentes oxigenantes.

**Área superficial:** área total expuesta a la superficie de un catalizador o componente catalítico, incluyendo la superficie de sus poros. Se determina por adsorción de nitrógeno y es expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Asfalteno:** los asfaltenos son agregados de anillos aromáticos condensados que contienen cantidades significativas de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como níquel, vanadio y hierro que se encuentran asociados con el nitrógeno en arreglos irregulares.

**Catalizador:** es una sustancia (componente o elemento) capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo o inhibidor) una reacción química, permaneciendo él mismo inalterado (no se consume durante la reacción). A este proceso se le llama catálisis. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química,



sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad. La catálisis puede ser de dos tipos:

**Homogénea:** el catalizador y el reactivo están en una misma fase, por ejemplo, en solución acuosa (catálisis ácido-base y la catálisis enzimática).

**Heterogénea:** el catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases (una reacción entre sustancias gaseosas adsorbidas en la superficie de un metal).

**Catálisis:** la catálisis es el proceso a través del cual se acelera una reacción química. Generalmente, involucra a una sustancia conocida como catalizador que ni se crea ni se consume en la reacción, que participa en una reacción intermedia adicional, y que sirve para reducir la barrera de energía.

**Diesel:** es un líquido de color amarillo verdoso y de densidad sobre 850 kilogramos por metro cúbico, compuesto fundamentalmente por parafinas y utilizado principalmente como combustible en motores diesel y en calefacción.

**Estabilidad química:** habilidad de catalizador para resistir los cambios en sus propiedades químicas y físicas que ocurren durante el uso. La estabilidad puede ser térmica, hidrotérmica o catalítica. La estabilidad catalítica se caracteriza por la relación del cambio de actividad y/o selectividad durante el transcurso del proceso.

**Fase activa:** como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

**Hidrotratamiento:** proceso catalítico que consiste en la eliminación de azufre, nitrógeno y metales pesados así como en la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados de las cargas pesadas del petróleo. También es usado en el mejoramiento de estas cargas. Los catalizadores que llevan a cabo esta tarea a nivel industrial, consisten en sulfuros de molibdeno o tungsteno promovido por níquel o cobalto soportados en alúmina silicatos. La

presión promedio de operación va de 25 a 50 atm y la temperatura promedio de 330-370 °C.

**Lluvia ácida:** la lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con el óxido de nitrógeno y el dióxido de azufre emitido por fábricas, centrales eléctricas y automotores que queman combustibles derivados del petróleo y carbón. Esta interacción de gases con el vapor de agua, forman el ácido sulfúrico y ácido nítrico. Finalmente, estas sustancias químicas caen a la tierra en forma de precipitación o lluvia ácida.

**Petróleo:** mezcla compleja no homogénea de hidrocarburos (compuestos formados por hidrógeno y carbono) concentrado en yacimientos bajo tierra cubierto por los estratos superiores de la corteza terrestre.

**Punto isoeléctrico:** el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero. A este valor de pH la solubilidad de la sustancia es casi nula.

**Selectividad:** es la cantidad o velocidad de producción de uno de los productos con relación al total de productos. Suele expresarse como por ciento.

**Soporte:** el soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

**Tamaño de partícula:**

**Volumen de poro:** es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de sólido. Dependiendo del tamaño de los poros que se consideren, se habla de volumen de macroporos, mesoporos y microporos.

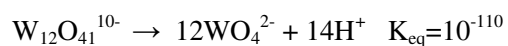
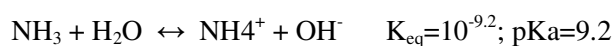
**B. Cálculo del pH de algunas disoluciones de promotores de tungsteno y molibdeno usadas en la preparación de los catalizadores.**

A continuación, a manera de ejemplo, se muestran los cálculos del pH de disoluciones de precursor, a partir de las cuales se prepararon catalizadores. Las constantes de equilibrio se tomaron de las referencias indicadas en la sección de resultados.

**Para  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$**

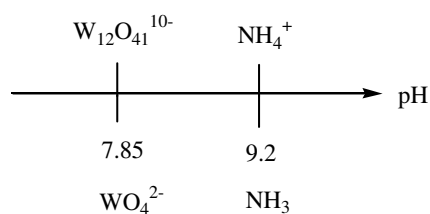
Concentración de la disolución,  $C_0=0.16 \text{ M}$

Reacciones en disolución



$$10^{-110} = \frac{[(\text{WO}_4)^{2-}]^{12} [\text{H}^+]^{14}}{[(\text{W}_{12}\text{O}_{41})^{10-}]}; \quad \text{pKa} = \frac{110}{14} = 7.83$$

En una escala de pH, los pares conjugados quedarían



El  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  actúa como ácido débil. El pH es

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_0) = \frac{1}{2} (7.85 + 0.79)$$

$$\text{pH} = 4.32$$

### Para MoO<sub>3</sub>

La solubilidad del MoO<sub>3</sub> es 0.49 g/L. El MoO<sub>3</sub> está en exceso.

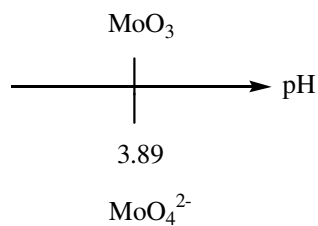
Concentración de la disolución, C<sub>0</sub>=0.0034 M.

Reacción en disolución



$$10^{-12.06} = \frac{[\text{Mo}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{MoO}_3]} ; \quad \text{pK}_a = \frac{12.06}{2} = 6.03$$

En una escala de pH, el par conjugado quedaría



El pH es

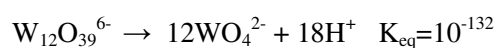
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_0) = \frac{1}{2} (6.03 + 2.47)$$

$$\text{pH} = 4.25$$

**Para  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot x\text{H}_2\text{O}$**

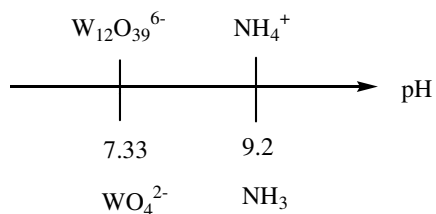
Concentración de la disolución,  $C_0=0.16 \text{ M}$

Reacciones en disolución



$$10^{-132} = \frac{[\text{WO}_4^{2-}]^{12} [\text{H}^+]^{18}}{[\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}]}; \quad \text{pKa} = \frac{132}{18} = 7.33$$

En una escala de pH, los pares conjugados quedarían



El  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$  actúa como ácido débil. El pH es

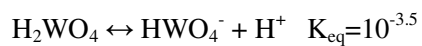
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{pC}_0) = \frac{1}{2} (7.33 + 0.79)$$

$$\text{pH} = 4.06$$

### Para $H_2WO_4$

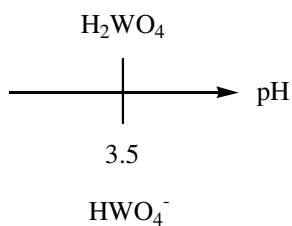
Concentración de la disolución,  $C_0=1.17\text{ M}$

Reacción en disolución



$$10^{-3.5} = \frac{[HWO_4^-][H^+]}{[H_2WO_4]} ; \quad pK_a=3.5$$

En una escala de pH, el par conjugado estaría



El pH es

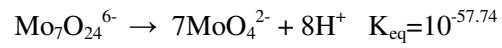
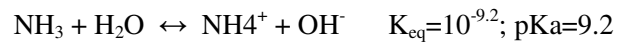
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_0) = \frac{1}{2} (3.58 + 0.068)$$

$$pH=1.82$$

### Para $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

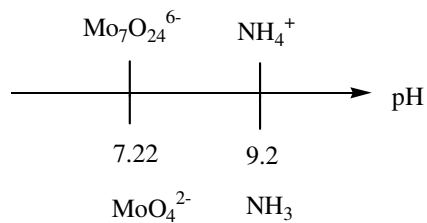
Concentración de la disolución,  $C_0=0.16\text{ M}$

Reacciones en disolución



$$10^{-57.74} = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}]^7 [\text{H}^+]^8}{[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]} ; \quad \text{pKa} = \frac{57.74}{8} = 7.22$$

En una escala de pH, los pares conjugados estarían



El  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  actúa como ácido débil. El pH es

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{pC}_0) = \frac{1}{2} (7.22 + 0.7958)$$

$$\text{pH} = 4.0$$