

**DESULFURACION OXIDATIVA DE ORGANOAZUFRADOS CON
CATALIZADORES DE ORO Y PLATA SOPORTADOS EN OXIDO DE TITANIO**

**OXIDESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS WITH GOLD AND
SILVER CATALYSTS SUPPORTED ON TITANIA**

R. Zanella¹, L. Cedeño-Caero^{2*}, O. Viveros¹ y E. Mireles¹

¹*Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),
Circuito Exterior S/N Ciudad Universitaria, A. P. 70-186, C.P. 04510 México D.F., México.*

²*Unidad de Investigación en Catálisis, Depto. de Ing. Química, Facultad de Química, UNAM,
04510, México, D.F., México.*

Recibido 11 de Enero 2007; Aceptado 13 de Julio 2007

Resumen

Se probaron nanopartículas de oro y de plata soportadas en TiO₂ como catalizadores en la reacción de desulfuración oxidativa (ODS). Los catalizadores fueron preparados por el método de depósito precipitación, y caracterizados por microscopía electrónica (TEM y HRTEM) para determinar el tamaño promedio y la forma de las partículas metálicas, y por EDS para determinar la carga de metal depositada en el soporte. Los resultados muestran que nanopartículas de oro y de plata altamente dispersas sobre la superficie del TiO₂ son activas en la ODS de compuestos organoazufrados. En el caso de la plata, se observa un comportamiento diferente al del oro, ya que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, se incrementa la producción de sulfonas, lo que indicaría que a diferencia de las partículas de oro, las partículas de plata mejor cristalizadas presentan mayores actividades catalíticas.

Palabras clave: Oro, plata, desulfuración oxidativa, óxido de titanio, nanopartículas.

Abstract

Gold and silver nanoparticles supported on TiO₂, with several metal loadings, were tested as catalysts in the oxidesulfurization (ODS) of organosulfur compounds. The catalysts were prepared by deposition precipitation method, and characterized by electron microscopy (TEM and HRTEM) to obtain the average particle size and the morphology of metal particles, and by EDS to evaluate metal loading on the support. Results show that gold and silver nanoparticles highly dispersed on the TiO₂ surface are active in ODS of organosulfur compounds. The catalytic performance of gold and silver nanoparticles was different. For silver catalysts, it is propose that the better-crystallized particles are more active when the temperature of thermal treatment is increased and sulfone production is improved. For gold catalysts, the sulfone production is improved at low temperature of thermal treatment.

Keywords: Gold, silver, oxidesulfurization, titanium oxide, nanoparticles.

1. Introducción

En México como en varios otros países se han modificando las normas ecológicas y se han restringido los contenidos máximos de azufre en las gasolinas y el diesel a menos de 50 ppm [NOM-086-SEMARNAT-2006]. Esto implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre. Aunque el proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre, por lo cual se requiere

incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración como punto clave para alcanzar las expectativas (Song C., 2003; Babich y col., 2003). En México este problema se acrecienta por las reservas más pesadas, con mayor contenido de S y con moléculas más refractarias a la HDS. Entre las posibles opciones, la desulfuración oxidativa (ODS) es una alternativa atractiva como complemento del proceso de HDS (Aida y col., 2000; Chapados y col., 2000; Hulea y col., 2001; Ishihara y col., 2005; Murata y col., 2004; Otsuki y col., 2000; Wang y col., 2003). La ODS tiene ventajas muy importantes sobre la HDS profunda; el proceso se lleva a cabo a condiciones suaves (presión atmosférica y

* Autor para la correspondencia: E-mail: caero@servidor.unam.mx

temperaturas menores a 100°C), con alta actividad de los compuestos azufrados con alquil sustituidos (compuestos refractarios a la HDS) y no usa hidrógeno.

La ODS, en presencia de un catalizador sólido, generalmente consiste de dos pasos: la remoción de los compuestos de azufre mediante la extracción de los combustibles tratados y la oxidación de los compuestos azufrados a sus correspondientes sulfonas (Gomez y Cedeño, 2005). En la ODS se han utilizado diferentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, el *tert*butil hidroperóxido (TBPH), perácidos y ozono. Entre estos reactivos, los peróxidos son muy atractivos ya que con ellos, la reacción se lleva a cabo rápidamente y de manera selectiva bajo condiciones suaves. La selección del oxidante depende del carácter hidrofílico del catalizador, debido a que la descomposición del peróxido de hidrógeno produce agua, la cuál puede inhibir la actividad de la ODS (Cedeño y col. 2005a,b). A diferencia de los óxidos metálicos basados en metales de los grupos IV-VI donde los hidroperóxidos orgánicos anhídridos, como el TBHP, son los oxidantes de elección para estos catalizadores, los silicatos son activos en presencia de disoluciones acuosas de hidroperóxidos (Belen Kii, 1990).

Por otro lado con el descubrimiento a finales de los 80s, de un nuevo método de preparación de partículas nanométricas de oro soportadas en óxidos (depósito precipitación con NaOH) y que los materiales así preparados podían catalizar un cierto número de reacciones de oxidación, tanto totales como selectivas (Bond y Thompson, 1999; Haruta, 1997a, Haruta y col.; 1987 y 1988a), el interés en catálisis por el oro nanométrico soportado se ha incrementado enormemente en los últimos años. Haruta y col. (1987 y 1988a,b) descubrieron que las nanopartículas de oro soportadas, presentan una actividad catalítica sorprendentemente alta hacia la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas (ambiente o inferior, inclusive a -70°C). Uno de los catalizadores más activos para esta reacción es el oro soportado en óxido de titanio. No obstante, el oro y el óxido de titanio por sí solos no son activos, la combinación de ambos es necesaria para llevar a cabo la reacción. Estos catalizadores mostraron ser mucho más activos que el platino u otros metales nobles soportados (Bamwenda y col., 1997). Además de la reacción de oxidación de CO, se sabe que el oro es activo en otras reacciones de oxidación (Bond y Thompson, 1999; Haruta, 1997b y 2003), por ejemplo en la epoxidación de propileno, en la combustión de hidrocarburos, entre otras.

El método de preparación de las nanopartículas metálicas soportadas es crucial para obtener propiedades catalíticas interesantes (Akita y col., 2001; Haruta, 2003; Mavrikakis y col., 2000; Valden y col., 1998). En el caso del oro, sólo los métodos capaces de producir partículas pequeñas

pueden producir catalizadores eficientes (Bond y Thompson, 1999; Haruta, 2002). Se ha probado para diferentes reacciones que las partículas más pequeñas de oro son las más activas (Haruta, 1997b; Kozlov. y col., 2000; Kozlov. y col., 1999). Entre los métodos químicos en fase líquida que permiten obtener pequeñas partículas, se encuentran la coprecipitación y el depósito-precipitación que generan catalizadores mucho más activos que la impregnación, ya que la mayor parte de los cloruros pueden eliminarse de manera eficiente por medio de repetidos lavados de las muestras luego del depósito de oro. Un método eficiente para la preparación de nanopartículas de oro depositadas sobre TiO₂ (Zanella y col., 2002), el depósito precipitación con urea (DP Urea), permite a diferencia del método clásico de preparación (depósito-precipitación con NaOH), depositar sobre el soporte (TiO₂) todo el oro presente en solución en forma de pequeñas partículas (2-3 nm). Lo anterior evita la pérdida del oro en solución, y además, dado que todo el oro precipita en la superficie del soporte, es posible tener un control preciso del porcentaje final del oro sobre el mismo.

En lo que respecta a la plata, desde hace algunos años, se conocen varias aplicaciones catalíticas en reacciones de oxidación, incluso en algunas de ellas la plata se utiliza como catalizador en procesos industriales, siendo la más importante la epoxidación del etileno a epóxido de etileno (Bradford y Fuentes, 2002; Epling y col., 1997; Minahan y Hoflund, 1996). En lo que se refiere a la preparación de nanopartículas de plata soportada sobre óxidos metálicos han sido utilizados varios métodos, desde los muy simples como la impregnación hasta los más sofisticados como el depósito precipitación (Claus y Hofmeister, 1999; Gang y col., 2003; Grünert y col., 2004; Oliveira y col., 2001), el fotodepósito (Sano y col., 2000) y el depósito electroquímico (Siva-Kumar y col., 2004; Zhang y col., 2002).

Basándonos en lo anterior, en que el oro y la plata comparten el grupo IB de la tabla periódica, con configuraciones electrónicas similares (5d¹⁰6s¹ y 4d¹⁰5s¹ respectivamente) y dado que en forma de nanopartículas soportadas son conocidos como catalizadores de oxidación, en el presente trabajo se probaron nanopartículas de oro y de plata soportadas en TiO₂ en la reacción de desulfuración oxidativa, con el objeto de determinar su funcionamiento y posibles aplicaciones en el proceso de desulfuración.

2. Experimental.

2.1 Preparación de los materiales

Los catalizadores de Au/TiO₂ y Ag/TiO₂ fueron preparadas por depósito precipitación con urea o con NaOH (Zanella y col., 2005 y 2002). En el caso del oro se suspendió el TiO₂ en una solución de HAuCl₄ y una base de retardo, la urea, que se

descompone en medio ácido, a temperatura superior a 60°C de la siguiente manera:

$$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$$

generando gradualmente OH^- lo que permite la basificación homogénea de la solución. En una corrida típica la temperatura de trabajo es de 80°C y el tiempo de contacto entre el TiO_2 y la solución de HAuCl_4 es variable de 1 a 16 h dependiendo del tamaño de partícula deseado. Una vez concluido este proceso el sólido se separa de la solución por centrifugación, se lava con agua agitando y calentando ($\approx 50^\circ\text{C}$), este proceso se repite al menos 4 veces. El material lavado se seca a vacío y se trata térmicamente (de 150 a 400°C) en una corriente de aire, H_2 o con una mezcla de H_2/Ar al 10%, variando el flujo de gas (de 20 a 300 mL/min), ya que esto último permite controlar el tamaño de partícula (Zanella y Louis, 2005). Los catalizadores preparados se denominaron AuX/TiO_2 , donde X representa el contenido de Au (8, 5, 3 o 1.5 % en peso).

Las nanopartículas de plata fueron preparadas por el método depósito precipitación con NaOH, el cual consiste en suspender TiO_2 en una solución acuosa de AgNO_3 . Posteriormente a la mezcla se agrega NaOH para mantener un pH constante de 7, 9 u 11, lo que genera la precipitación de la plata en la superficie del TiO_2 . La temperatura de trabajo fue de 80°C y el tiempo de contacto de 2 h. Finalmente el material se lava, se seca a vacío y se trata térmicamente (a 300, 400 o 500°C) en hidrógeno para reducir el metal y obtener las nanopartículas de plata soportadas.

2.2 Caracterización de los catalizadores y pruebas de actividad en la reacción de ODS.

Los materiales tratados térmicamente fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM) en un microscopio analítico (JEOL 2010 FasTem) para determinar el tamaño promedio y la forma de las partículas metálicas. El análisis químico de las muestras se llevó a cabo por EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) con un detector Oxford-ISIS acoplado a un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5900-LV).

En las pruebas de actividad catalítica se utilizó una mezcla modelo representativa de diesel, con 1000 ppm de azufre de dibenzotiofeno (DBT al 99%) y benzotiofeno (BT al 99%) en n-hexadecano (99%). Dado que el DBT y el BT, son respectivamente los compuestos más y menos reactivos en la ODS (Cedeño y col., 2005a,b). Se usó un reactor de vidrio provisto de: un agitador, una chaqueta con agua a temperatura constante, un termopar, un puerto de muestreo y un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante. En el reactor se introdujo la mezcla modelo del diesel y se usó H_2O_2 (30% vol.) o *terbutil hidroperóxido* (70%

vol.) como agente oxidante (con una relación mol de O/S de 6), acetonitrilo como agente de extracción (con relación volumen de diesel/acetonitrilo = 1.0). Las pruebas de actividad se llevaron a cabo a temperatura constante (60°C) y a presión atmosférica durante 1 h. El avance de la reacción de oxidación se determinó por análisis cromatográfico de todos los componentes presentes en las dos fases, diesel y disolvente, en un cromatógrafo HP5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. Se emplearon las siguientes condiciones de operación: split 1/100, temperatura del inyector y del detector 250 y 300°C, respectivamente. Programa de temperatura: 100°C por 5 min, calentamiento a 10°C/min hasta 230°C y a esta temperatura constante por 22 min, para un tiempo total de análisis de 50 min. A las condiciones de operación usadas, los productos de reacción y reactivos son fácilmente identificados por su tiempo de retención y avalados por el análisis de espectroscopía de masas realizado en un HP GCD system Plus G1800B. El análisis de la cantidad de H_2O_2 presente en el sistema reactivo fue evaluado por yodometría (Orozco F., 1985).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Oro sobre óxido de titanio

La Tabla 1 presenta los resultados de análisis elemental de AuX/TiO_2 , donde X representa el contenido de Au (porcentaje en peso) en el catalizador. Como puede observarse el porcentaje de oro depositado sobre el soporte es similar al porcentaje teórico. Hemos reportado previamente que el tamaño promedio de partícula prácticamente no varía al incrementar la carga de oro en el soporte cuando los materiales se tratan térmicamente en condiciones similares (Zanella y col., 2002). Esto es debido a que el cambio de pH de la solución es gradual y homogéneo, cuando se utiliza urea como basificante, lo que permite el depósito controlado del precursor de oro sobre el TiO_2 (Zanella y col., 2005). Esto nos permite suponer que el tamaño promedio de las partículas de oro en las muestras $\text{Au8}/\text{TiO}_2$, $\text{Au5}/\text{TiO}_2$ y $\text{Au1.5}/\text{TiO}_2$ es similar.

Tabla 1 Análisis elemental de los catalizadores

Catalizador	AuX/TiO ₂ .	
	Contenido de Au teórico	Contenido de Au experimental
Au8/TiO ₂	8.0	7.95
Au5/TiO ₂	5.0	4.72
Au1.5/TiO ₂	1.5	1.54

X es el porcentaje en peso de Au teórico.

En lo que respecta a la naturaleza del gas de tratamiento térmico, con aire se obtuvieron partículas

ligeramente mayores (2.3 nm) que las obtenidas con un tratamiento en hidrógeno (2.0 nm) o en una mezcla de H₂/Ar (1.9 nm). La Fig. 1a muestra una imagen típica de contraste Z de nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio y la Fig. 1b muestra una imagen de TEM de estas mismas partículas. Las imágenes que se presentan corresponden a la muestra tratada en aire a 150°C, como puede observarse en ambas imágenes las nanopartículas de oro se encuentran altamente dispersas sobre la superficie del TiO₂.

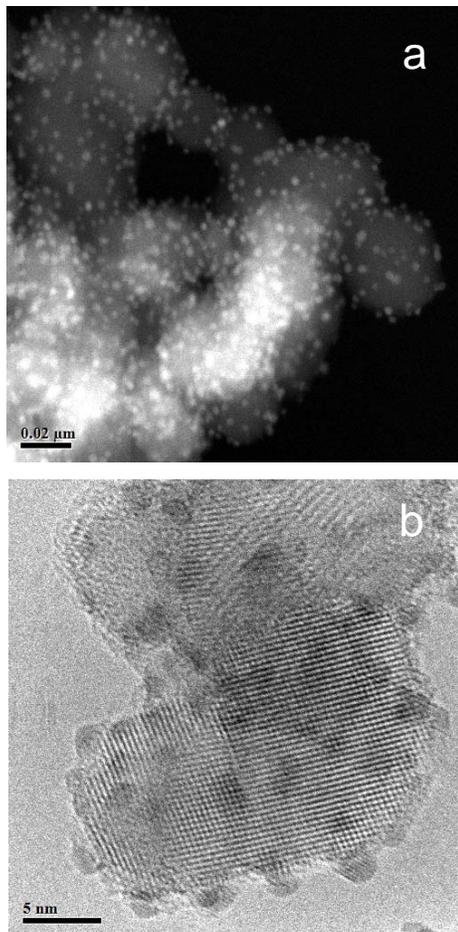


Fig. 1. Imagen de contraste Z de nanopartículas de Au soportadas en TiO₂ tratada a 150°C en aire (a). Imagen de TEM de la misma muestra (b).

Se ha mostrado en trabajos previos (Akita y col., 2001; Zanella y Louis, 2005) que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico el tamaño promedio de nanopartículas de oro aumenta. Zanella y Louis (2005) hicieron un estudio sistemático de la influencia de la temperatura de tratamiento térmico en muestras de oro preparadas por depósito precipitación con urea. En dicho trabajo se estudiaron muestras preparadas por DP Urea tratadas en aire entre 150 y 400°C y muestras preparadas por el mismo método y tratadas en hidrógeno entre 120 y

500°C. En el caso de las muestras tratadas en aire el tamaño promedio de partícula varió entre 1.3 y 2.9 nm, mientras que en el caso del hidrógeno el tamaño promedio varió entre 1.5 y 2.3 nm. En el presente trabajo, las muestras con 5 y 8 % en peso de oro se trataron térmicamente con una mezcla de H₂/Ar y como se muestra en la Tabla 2 la tendencia en el tamaño promedio de partícula, cuando aumenta la temperatura de tratamiento térmico fue la misma que la reportada previamente para el caso de muestras tratadas en aire y en hidrógeno (Zanella y Louis 2005).

Tabla 2. Tamaño promedio de partículas de oro para Au₈/TiO₂ tratado con H₂/Ar a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Tamaño promedio de partícula (nm)
150	1.9
200	2.1
300	2.3

3.1.2 Plata sobre óxido de titanio

En el caso de la plata, como se menciona en la parte experimental, se prepararon 3 muestras por depósito precipitación con NaOH variando el pH de la solución. La Tabla 3 muestra los resultados de la carga de plata en función del pH, así como el tamaño promedio de partícula obtenido para muestras tratadas en hidrógeno a 400°C. Como puede observarse en la Tabla 3, cuando el pH de la solución de depósito se incrementa, la carga de plata y el tamaño de partícula aumentaron, aunque este último solo ligeramente de 3.4 a 3.9 nm. Este aumento en el tamaño de partícula, puede ser debido a una mayor cantidad de plata en la superficie del TiO₂ que pudo haberse aglomerado más fácilmente, formando partículas más grandes. Los resultados aquí obtenidos concuerdan con los obtenidos previamente, donde se ha observado que para Ag/TiO₂ preparado por depósito precipitación, el tamaño de partícula se incrementa ligeramente al incrementarse la carga de plata de 1.5 a 5% (Oliveira y col., 2001; You y col., 2005). La Fig. 2 muestra imágenes típicas de TEM de nanopartículas de plata soportadas en óxido de titanio, en dicha figura puede observarse que como en el caso del oro, se lograron depositar pequeñas partículas de plata bien dispersas sobre la superficie del TiO₂.

Tabla 3. Contenido de plata y tamaño promedio de partículas de plata en función del pH de la solución de depósito.

pH	Contenido de plata (% peso)	Tamaño promedio de partícula (nm)
7	3.9	3.4
9	7.0	3.5
11	7.5	3.9

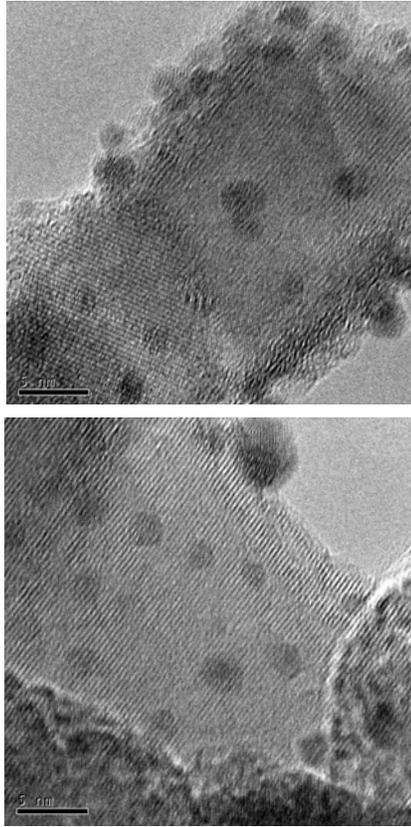


Fig. 2. Micrografías TEM de nanopartículas de Ag soportadas en TiO_2 . Preparado a $\text{pH}=9$ y tratado térmicamente con H_2/Ar .

En el caso de la plata no se hizo un estudio sistemático del tamaño de partícula en función de la temperatura de tratamiento térmico, pero es bien sabido que el tamaño depende tanto de la carga de metal como de las condiciones de activación (Grünert y col., 2004; Oliveira y col., 2001). Por lo que es de esperarse que, como en el caso del oro, el tamaño de partícula aumente con el incremento en la temperatura de tratamiento. Se ha mostrado previamente para Ag/TiO_2 preparada por depósito precipitación, que cuando la temperatura de tratamiento térmico aumenta de 400 a 500°C el tamaño de partícula aumenta desde 2 a 4 nm hasta 5 nm (Oliveira y col., 2001).

En lo referente al estado de oxidación de las nanopartículas de plata soportadas en óxido de titanio (preparadas por el método de depósito precipitación, utilizando una mezcla de H_2 (10 %)/Ar), se ha mostrado que a temperaturas menores de 200°C la plata se encuentra completamente reducida (Bocuzzi y col., 2002). Por lo que es de esperarse que en este trabajo, la plata este presente en forma metálica.

3.2 Actividad catalítica de Au/TiO_2 y Ag/TiO_2 en la desulfuración oxidativa (ODS) de compuestos benzotiofénicos (BTs).

Se estudió la actividad de los catalizadores preparados en el proceso de ODS a 60°C en presencia de H_2O_2 o TBHP, para seleccionar al mejor agente oxidante. El sistema en estudio es muy complejo debido a la presencia de dos fases líquidas (la fase diesel y el disolvente de extracción) y del catalizador sólido, por lo que es necesario evaluar la composición de ambas fases líquidas. En las pruebas con H_2O_2 , no se adicionó la cantidad total al inicio, si no que se hicieron adiciones sucesivas para disminuir el efecto de la descomposición térmica (Cedeño y col., 2005a).

La Fig. 3 muestra los perfiles de concentración de dibenzotiofeno (DBT) en ambas fases, y de su respectiva sulfona (DBTO₂) en la fase disolvente, en función del tiempo de reacción. De esta figura se aprecia una disminución en la concentración de DBT del 50 % en 3 min. Simultáneamente, la extracción de DBT sin reaccionar alcanza un máximo en 3 min. o menos, y esta disminuye paulatinamente debido a que aumenta la producción de sulfona. En un esquema en serie o consecutivo del proceso, donde el DBT es primero extraído y posteriormente oxidado en la fase disolvente (Gómez y Cedeño, 2006). Donde la extracción ocurre rápidamente y la etapa controlante del proceso es la reacción de oxidación, de acuerdo con resultados previos (Becerra y col., 2006). De manera general para todas las corridas realizadas, estos son los perfiles típicos de los diferentes compuestos organoazufrados, por lo que sólo se mostraran los resultados obtenidos a 60 min. de reacción cuando los perfiles de concentración son invariables, dado que el sistema alcanza el equilibrio (< 30 min), el cual esta limitado por la descomposición del oxidante. La remoción total se definió como la fracción de BTs que se han removido de la fase combustible, y la producción de sulfonas como la fracción de productos de oxidación en la fase acetonitrilo con respecto a la cantidad removida.

Las primeras pruebas de actividad se llevaron a cabo con el propósito de seleccionar el oxidante más apropiado para el proceso. Aunque el H_2O_2 y TBHP han sido generalmente usados para estas reacciones (Moreau y col., 1997; Te y col., 2001; Wang y col., 2003), resultados previos han mostrado que el carácter hidrofílico del material catalítico determina la eficiencia del proceso (Cedeño y col. 2006). En la Fig. 4 se muestran los resultados de actividad obtenidos con Au/TiO_2 tratado térmicamente a 150 y 300°C (con flujo de H_2/Ar) utilizando los dos oxidantes. Estos resultados muestran que, con TBHP no hay una diferencia apreciable con la temperatura de tratamiento térmico, mientras que con H_2O_2 la remoción total de DBT y

su producción de sulfona se favorece a baja temperatura de preparación del catalizador. Además, estos resultados muestran claramente que la ODS se ve favorecida apreciablemente con el TBHP, por más de un 20%. Por lo cual seleccionamos al TBHP como oxidante para las pruebas de actividad.

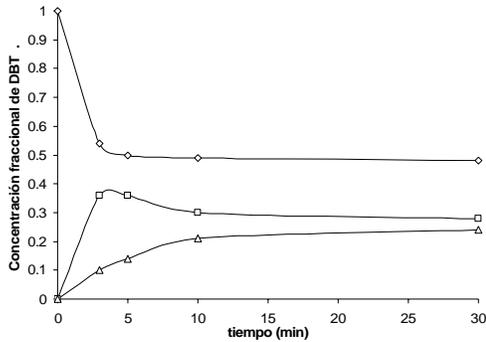


Fig. 3. Perfil de concentraciones de DBT durante la ODS. DBT en diesel (◇), DBT en acetonitrilo (□) y DBT sulfona en acetonitrilo(△).

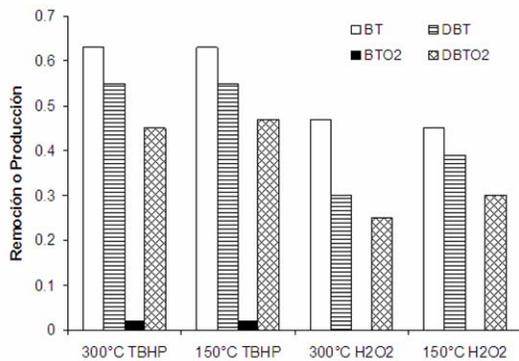


Fig. 4. Remoción total y producción de sulfonas de BT y DBT con H₂O₂ o TBHP como oxidante, usando Au₅/TiO₂, tratado térmicamente a 150 o 300°C en flujo de H₂/Ar.

Durante la preparación de los catalizadores se utilizaron diferentes gases para el tratamiento térmico de estos materiales (aire, H₂ y mezcla de H₂/Ar), los cuales como ya se mencionó en la sección 3.1.1 modifican el tamaño de partícula de Au en el catalizador (2.3, 2.0 y 1.9 nm, respectivamente) y por lo tanto, pueden afectar la actividad en ODS. En la Fig. 5 se muestran los resultados de ODS con el catalizador Au_{1.5}/TiO₂ tratado térmicamente con estos diferentes gases. Estos resultados muestran que aunque la remoción total de BT y DBT es prácticamente la misma para los tres catalizadores, su producción de sulfonas es diferente, obteniéndose la mayor oxidación con el catalizador tratado con H₂/Ar y observándose que la actividad se favorece con la disminución en el tamaño de partícula.

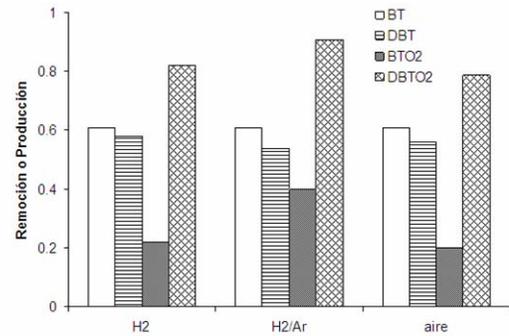


Fig. 5. Remoción total y producción de sulfonas de BT y DBT con Au_{1.5}/TiO₂ tratado a 150°C con diferentes gases.

Los resultados anteriores nos han permitido seleccionar al TBHP como oxidante y a la mezcla H₂/Ar como el gas para el tratamiento térmico, que permite obtener el menor tamaño de partícula y por lo tanto, la mayor actividad en ODS. A partir de estas premisas, se prepararon catalizadores con diferente contenido de Au (5 y 8%) en atmósfera de H₂/Ar y a diferentes temperaturas de tratamiento (150, 200, 300 y 400°C), para seleccionar el contenido de Au y temperatura de tratamiento que favorezcan el proceso de ODS. Los resultados obtenidos con estos catalizadores se muestran en la Fig. 6.

La Fig. 6 muestra en general que al aumentar la temperatura de tratamiento, la remoción total de DBT y la producción de sulfonas disminuye, debido a un aumento en el tamaño de partícula, el cual se obtiene al incrementar la temperatura de tratamiento. Sólo a baja temperatura se obtiene una pequeña producción de BT sulfona, que es el menos reactivo de los BTs presente en el diesel (Wang y col., 2003; Cedeño y col., 2006) y por lo tanto la mayor reactividad del DBT, mostrándose un ligero aumento para el catalizador con menor contenido de Au (5%).

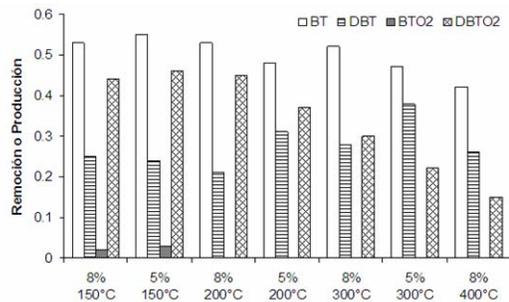


Fig. 6. Remoción total y producción de sulfonas de BT y DBT con Au_X/TiO₂ (X= 5 o 8%) tratado a diferentes temperaturas.

Así la mejor temperatura de tratamiento térmico es de 150°C donde el tamaño de partícula es más pequeño. Cuando la temperatura aumenta, el tamaño de partícula crece y la actividad disminuye

(Fig. 6). Al comparar las muestras con 5 y 8 % de Au a temperaturas mayores de 150°C, se observa que con la mayor carga de oro los catalizadores son ligeramente más activos.

Referente a los catalizadores de Ag, los resultados obtenidos están resumidos en la Fig. 7 que muestra las 2 variables importantes, pH y temperatura de tratamiento térmico, en ella se observa que la actividad no es proporcional al contenido de Ag en los catalizadores (Tabla 3). La mayor actividad hacia la producción de sulfonas se obtuvo con la muestra preparada a pH de 9, así mismo se observa que al aumentar la temperatura se incrementa la producción de sulfonas a un pH constante.

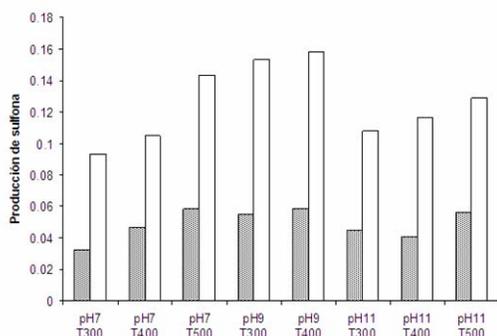


Fig. 7. Producción de (■) BT y (□) DBT sulfona en función del pH y la temperatura del tratamiento térmico de los catalizadores de Ag/TiO₂.

Los resultados anteriores muestran que los catalizadores contienen pequeñas partículas de oro y de plata depositadas sobre óxido de titanio y que dichas partículas fueron activas en la ODS de compuestos organoazufrados presentes en el diesel. En el caso del oro los menores tamaños de partícula favorecieron la ODS, observándose una mayor oxidación con los catalizadores tratados a baja temperatura y en un flujo de H₂/Ar, siendo éstas condiciones las que generan las partículas más pequeñas. Por otra parte, los estudios de microscopía electrónica de alta resolución muestran que a baja temperatura de tratamiento (150°C), las nanopartículas de oro están poco cristalizadas en comparación con las nanopartículas de los catalizadores tratados a mayor temperatura (400-500°C) en las que se observan partículas bien cristalizadas, con caras alisadas, es decir las partículas tratadas a altas temperaturas presentan una menor cantidad de sitios de baja coordinación (Zanella y col., 2004). Mavrikakis y col., (2000) han propuesto que los sitios activos en los catalizadores basados en oro son los sitios de baja coordinación, situados principalmente en los bordes de las esquinas y defectos de los cristales de oro. Los resultados de actividad presentados en este trabajo estarían en concordancia con dicha hipótesis, ya que los catalizadores tratados a baja temperatura, al tener

partículas más pequeñas y al estar estas menos cristalizadas presentarían muchas imperfecciones en sus superficies, es decir una mayor cantidad de sitios de baja coordinación lo que explicaría la mayor actividad catalítica de estas muestras.

Por otro lado, debe tomarse en cuenta la alta afinidad que presenta el oro hacia los compuestos de azufre, que si bien pudiera jugar un papel muy importante desde el punto de vista catalítico, ya que permitiría que los compuestos azufrados pudieran interaccionar fácilmente con el oro, también pudiera ser una fuente de envenenamiento del catalizador, en el caso en que el compuesto azufrado una vez oxidado no pudiera desorberse del sitio activo. Si bien en los tiempos de reacción utilizados en este trabajo la desactivación del catalizador es baja, deberán hacerse estudios con tiempos de reacción mucho más largos para determinar dicho efecto.

En el caso de la plata el comportamiento pareciera ser diferente, ya que a mayor temperatura la actividad es mayor, lo que pareciera indicar que en este caso las partículas bien cristalizadas o bien las partículas de mayor tamaño presentan mayores actividades catalíticas. Este cambio en actividad catalítica en Ag/TiO₂ calificaría a la reacción de desulfuración oxidativa como sensible a la estructura, en la que uno de los pasos determinantes de la reacción dependería del tamaño de partícula de plata y por lo tanto de la estructura superficial de las partículas de plata. Un comportamiento similar ha sido observado previamente para Ag/TiO₂ preparadas por impregnación por Claus y Hofmeister (1999), para la reacción de hidrogenación de acroleína. En dicho trabajo se muestra que la actividad catalítica y la selectividad de las muestras de plata disminuye cuando disminuye el tamaño de partícula, sin embargo se mostró por estudios de microscopía electrónica de alta resolución que las partículas de plata más pequeñas estaban cubiertas por capas de TiO_x. Este recubrimiento de la superficie de las partículas de plata se asume que es originado por la alta interacción metal-soporte y se observa en mayor medida en las partículas de plata más pequeñas. Asumiendo que este fenómeno pudo haberse presentado también en nuestras muestras con tamaño de partícula más bajo, pudiera explicar porque las partículas de plata de mayor tamaño son más activas hacia la ODS que las partículas de plata más pequeñas. Este tema está ya siendo estudiado y los resultados serán presentados en un trabajo posterior.

Conclusiones

En este trabajo se muestra que nanopartículas de oro y de plata altamente dispersas sobre TiO₂ son activas en la desulfuración oxidativa de BT y DBT presentes en una mezcla modelo de diesel. Se mostró que el tamaño de partícula de oro depende de la naturaleza del gas y de la temperatura del tratamiento

térmico, obteniéndose las partículas más pequeñas en las muestras tratadas con una mezcla de H₂/Ar a bajas temperaturas. Aunque la remoción total de BT y DBT fue prácticamente la misma cuando se varía la naturaleza del gas usado en el tratamiento térmico, su producción de sulfonas fue diferente, observándose que la oxidación se favorece con la disminución en el tamaño de partícula (muestras tratadas en H₂/Ar a baja temperatura). Los resultados de actividad presentados estarían en concordancia con la hipótesis que sugiere que los sitios activos pudieran estar relacionados con los sitios de baja coordinación de las nanopartículas de oro, ya que dichas nanopartículas al ser más pequeñas y al estar estas menos cristalizadas presentarían muchas imperfecciones en sus superficies, es decir una mayor cantidad de sitios de baja coordinación, lo que explicaría su mayor actividad catalítica.

En el caso de la plata, se observa un comportamiento diferente al del oro, ya que al aumentar la temperatura se incrementa la producción de sulfonas, lo que indicaría que las partículas mejor cristalizadas o de mayor tamaño presentan mayores actividades catalíticas, lo que nos permite suponer que los sitios activos en el caso del oro y de la plata son diferentes. Sin embargo no se puede descartar que las partículas más pequeñas de plata, pudieran estar cubiertas por capas de TiO_x y por tanto inaccesibles a los reactivos.

Respecto al agente oxidante, se concluyó que la ODS se ve favorecida apreciablemente con el TBHP respecto al H₂O₂. Además se observó que con TBHP no hay una diferencia apreciable con la temperatura de tratamiento térmico, mientras que con H₂O₂ la remoción total de DBT y su producción de sulfona se favorece a baja temperatura de tratamiento térmico del catalizador.

Agradecimientos

R. Zanella agradece al Proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA) y al Programa de Apoyos Complementarios para la Consolidación Institucional de Grupos de Investigación de CONACyT, por el apoyo financiero otorgado. Así mismo agradecemos a los Proyectos IN-100406 e IN106507 (DGAPA-UNAM). A L. Rendón y P. Santiago del IF y a Iván Puente de la FQ por el apoyo otorgado en la caracterización por TEM y EDS de los materiales.

Referencias

- Aida, T., Yamamoto, D., Iwata, M., Sakata, K. (2000). Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel, *Reviews of Heteroatom Chemistry* 22, 241-256
- Akita, T., Lu, P., Ichikawa, S., Tanaka, K., Haruta, M., (2001). Analytical TEM study on the

dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures. *Surface and Interface Analysis* 31, 73-78.

- Babich, I.V., Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., (1997). The influence of the prepreparation methods on the catalytic activity of Pt and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catalysis Letters* 44, 83-97.
- Bradford, M. C. J., Fuentes, D. X., (2002). A possible role for surface carbon during ethylene epoxidation over silver catalysts. *Catalysis Communications* 3(2), 51-60.
- Becerra, S., Gómez, H., Navarro, J., Cedeño, L. (2006). Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5(3) 301-310.
- Belen Kii, (1990), Chemistry of organosulfur compounds. General problems. Ellis Horwood Series in Organic Chemistry.
- Bocuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., Tabakova, T., Ilieva, L., Iadakiev, V., (2002). Gold, Silver and copper catalysts supported on TiO₂ for pure hydrogen production. *Catalysis Today* 75, 169-175.
- Bond, G. C., Thompson, D. T., (1999). Catalysis by Gold. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 41(3 & 4), 319-388.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F., Murrieta, F. (2005a). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño, L., Martínez-Abarca, E., Gómez-Díaz, M., Pedraza-Archila, F. (2005b) Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 241-252.
- Cedeño, L., Navarro, A. J. F., 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.
- Claus, P., Hofmeister, H., (1999). Electron Microscopy and catalytic study of silver catalysts: Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 2766-2775.
- Chapados, D., Gore, W. L., Bonde, S.E., Dolbear, G., Skov, E. (2000). Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur containing compounds to economically achieve ultra low proposed diesel fuel sulfur

- requirements, *Annual Meeting NPRA Paper* No. AM-00-25.
- Epling, W. S., Hoflund, G. B., Minahan, D. M., (1997). Study of Cs-Promoted, [alpha]-Alumina-Supported Silver, Ethylene-Epoxidation Catalysts. *Journal of Catalysis* 171(2), 490-497.
- Gang, L., Anderson, B. G., Grondelle, J. v., Santen, R. A. v., (2003). Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts. *Applied Catalysis B* 40, 101-110.
- Gómez, B.H., Cedeño, C.L. (2005). Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- Gómez, B.H., Cedeño, C.L. (2006). Efecto de la temperatura en el proceso de oxidación y extracción de compuestos dibenzotiofenicos del diesel. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5(3) 269-277.
- Grünert, W., Brückner, A., Hofmeister, H., Claus, P., (2004). Structural Properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 5709-5717.
- Haruta, M., (1997a). Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catalysis Surveys Japan* 61-73.
- Haruta, M., (1997b). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 36, 153-166.
- Haruta, M., (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* 6, 102-115.
- Haruta, M., (2003). When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chemical Record* 3, 75-87.
- Haruta, M., Kageyama, H., Kamijo, N., Kobayashi, T. y Delannay, F., (1988a). Fine Structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation. *Studies in Surface Science and Catalysis* 44, 33-42.
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chemistry Letters* 2, 405-408.
- Haruta, M., Saika, K., Kobayashi, T., Tsubota, S., Nakahara, Y., (1988b). Preparation and catalytic properties of gold dispersed on beryllium oxide. *Chemistry Express* 3, 159-162.
- Hulea, V., Fajula, F., 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.
- Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian, E.W., Kabe, T. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis* 279, 279-287.
- Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Asakura, K., Matsui, Y., Kogure, T., Shido, T., Iwasawa, Y., (2000). Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-Precipitated Metal-Hydroxide Precursors: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance. *Journal of Catalysis* 196, 56-65.
- Kozlov, A. I., Kozlova, A. P., Liu, H., Iwasawa, Y., (1999). A new approach to active supported Au catalysts. *Applied Catalysis. A* 182, 9-28.
- Mavrikakis, M., Stoltze, P., Noskov, J. K., (2000). Making gold less noble. *Catalysis Letters* 64, 101-106.
- Minahan, D. M., Hoflund, G. B., (1996). Study of Cs-Promoted, [alpha]-Alumina-Supported Silver Ethylene-Epoxidation Catalysts: I. Characterization of the Support and As-Prepared Catalyst. *Journal of Catalysis* 158(1), 109-115.
- Moreau, P., Hulea, V., Gomez, S., Brunel, D., Di Renzo, F. (1997). Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Applied Catalysis A:Gral.* 155, 253-263.
- Murata, S., Murata, K., Kidena, K., Nomura, M. (2004). A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & Fuels* 18, 116-121.
- Oliveira, A. L. d., Wolf, A., Schüth, F., (2001). Highly selective propene epoxidation with hydrogen/oxygen mixtures over titania-supported silver catalysts. *Catalysis Letters* 73(2-4), 157-160.
- Orozco, F. (1985), Análisis químico cuantitativo. 16ª ed. Ed. Porrúa, México D.F.
- Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., Kabe, T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Sano, T., Negishi, N., Mas, D., Takeuchi, K., (2000). Photocatalytic Decomposition of N₂O on Highly dispersed Ag⁺ ions on TiO₂ prepared by photodeposition. *Journal of Catalysis* 194, 71-79.
- Siva-Kumar, V., Nagaraja, B. M., Shashikala, V., Padmasri, A. H., Madhavendra, S. S., Raju, B. D., Rao, K. S. R., (2004). Highly efficient Ag/C catalyst prepared by electron-chemical deposition method in controlling microorganisms in water. *Journal of Molecular Catalysis A* 223, 313-319.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline,

- diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today* 86, 211-263.
- Te, M., Fairbridge, C., Ring, Z. (2001), Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems. *Applied Catalysis A: Gral.* 219, 267-280.
- Valden, M., Lai, X., Goodman, D. W., (1998). Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the appearance of Nonmetallic Properties. *Science* 281, 1647-1650.
- Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. (2003), Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A: Gral.* 253, 91-99.
- You, X., Chen, F., Zhang, J., Anpo, M., (2005). A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catalysis Letters* 102(3-4), 247-250.
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7634-7642.
- Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R., Louis, C., (2004a). Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis* 222, 357-367.
- Zanella, R., Louis, C., Giorgio, S., Touroude, R., (2004b). Crotonaldehyde Hydrogenation by Gold Supported on TiO₂: Structure Sensitivity and Mechanism. *Journal of Catalysis* 223, 328-339
- Zanella, R., Louis, C., (2005). Influence of the condition of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catalysis Today* 107-108, 768-777.
- Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption. *Applied Catalysis A: Gral.* 291, 62-72.
- Zhang, Y., Chen, F., Zhuang, J., Tang, Y., Wang, D., Wang, Y., Dong, A., Ren, N., (2002). Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes. *Chemical Communications* 2814-2815.