

DESULFURACION DE ORGANOAZUFRADOS PRESENTES EN DIESEL POR OXIDACION Y EXTRACCION. PARTE I. CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS

OXIDESULFURIZATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS CONTENT IN DIESEL. PART I. COPPER SUPPORTED CATALYSTS

L. Cedeño-Caero^{1*}, E. Martínez-Abarca¹, M. Gómez-Díaz¹ y F. Pedraza-Archila²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, UNICAT, Depto de Ing. Química, Facultad de Química, CD. Universitaria 04510 México D. F.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Procesos y Reactores, Eje Central No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, 07730, México D. F.

Recibido 6 Abril 2005; Aceptado 19 Septiembre 2005

Resumen

Un proceso alternativo para la desulfuración de combustibles a condiciones suaves, se presenta en este trabajo. Catalizadores con contenido variable de cobre soportados en alúmina o titania fueron usados para la oxidación y extracción de organoazufrados de una mezcla modelo representativa del diesel, conteniendo compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos substituidos. Más del 60% de los dibenzotiofenos extraídos del diesel fueron oxidados a sus correspondientes sulfonas, en un reactor por lotes operado a presión atmosférica y a temperatura entre 30 y 60°C, usando tertbutil hidroperóxido (TBHP) como oxidante. Se obtuvieron remociones similares con TBHP o peróxido de hidrógeno, pero la producción a sulfonas fue mayor con TBHP. Con el catalizador soportado en titania y conteniendo 5% de Cu se obtuvo un rendimiento de 86, 75 y 65 %, de la sulfona de DBT, 4,6-DMDBT y 4-MDBT, respectivamente. La alta actividad de este catalizador con respecto al catalizador soportado en alúmina, puede ser atribuida a su capacidad para descomponer al oxidante y a la interacción Cu-soporte.

Palabras clave: catalizadores de cobre soportado, compuestos de azufre refractarios, desulfuración oxidativa, dibenzotiofenos, proceso de oxidación y extracción.

Abstract

This contribution relates an alternative process for desulfurization of organosulfur compounds from fuels at mild conditions. The oxidation/extraction, of model sulfur compounds (thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene and alkyldibenzothiophenes) prevailing in diesel, was lead on copper supported catalysts, with several Cu contents on titania or alumina. In a batch reactor under ambient pressure at 30-60°C, more than 60% of extracted dibenzothiophenes in model diesel could be oxidized to corresponding sulfones. These yields were obtained using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant. The total removals obtained with TBHP or hydrogen peroxide were similar, but the sulfone production was improved with TBHP. The yield to DBT, 4,6-DMDBT and 4-MDBT sulfones were about 86, 75 and 65 %, respectively, using a catalyst supported on titania with 5 wt.% of cuprum. The high relative activity of this catalyst was attributed to its capacity to decompose the oxidant and the interaction Cu-support in comparison to alumina supported catalyst.

Keywords: copper supported catalysts, dibenzothiophenes, oxidation-extraction process, oxidative desulfurization, refractory sulfur compounds.

1. Introducción

La comunidad Europea y los Estados Unidos de Norteamérica introducirán en este año nuevas limitaciones en cuanto al contenido de azufre para gasolina y diesel, de menos de 50 ppm. En 5 a 10 años, en el resto

del mundo se demandarán de hecho cero emisiones y en consecuencia cero contenido de S (Song, 2003). Lo cual requerirá que las refinerías produzcan combustibles con un ultra bajo contenido de S (ULS). Aunque los productos del proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) cumplen con los

Autor para la correspondencia: E-mail: caero@servidor.unam.mx
Tel. (55) 56225369

requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisfacen los requerimientos de ULS. Por lo tanto se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfuración, como un punto clave para alcanzar las expectativas.

En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT-2003 y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 30 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Como consecuencia de esta propuesta, el Sistema Nacional de Refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de HDS, por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante el uso de internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Adicionalmente, la incertidumbre de las especificaciones del producto final en variables como el contenido de aromáticos, número de cetano, etc., enfatizarán la necesidad para disponer de soluciones flexibles, que den opciones de inversión para cumplir con las especificaciones futuras de los combustibles con una inversión mínima. Lo anterior, ha motivado la investigación y desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con ULS, minimizando los costos de operación y de inversión.

Los procesos de desulfuración (DS) pueden ser clasificados, de acuerdo con Babich y Moulijn (2003), por el destino de los organoazufrados presentes en los combustibles, por la función del hidrógeno o por la naturaleza del proceso usado (químico y/o físico). De acuerdo a la forma en la cual los organoazufrados son transformados, el proceso puede ser dividido en 3 grupos; si la molécula azufrada es descompuesta, si es

separada sin descomposición o ambas. La HDS es un ejemplo típico del proceso donde la molécula es descompuesta, formando productos sulfurados sólidos o gaseosos que posteriormente son transformados a azufre. Las otras posibilidades, que hoy en día son la base de nuevas tecnologías, proveen interesantes alternativas para la producción de combustibles con ULS, por ejemplo, los procesos de separación de organoazufrados por extracción o adsorción selectiva. Los cuales no requieren hidrógeno, y por lo tanto no es necesario el hidrotreamiento.

De entre los nuevos procesos que se proponen sobresale la desulfuración oxidativa (ODS), este proceso aún y cuando no es totalmente nuevo ha sido de interés creciente para dar solución a la necesidad de producir combustibles libres de azufre (Babich y Moulijn, 2003). El proceso ODS consiste esencialmente en convertir por oxidación los compuestos del tipo tiofénicos primeramente a sus correspondientes sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, las cuales siendo solubles en disolventes polares, se remueven por extracción (Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004).

En comparación con la HDS catalítica convencional, la ODS puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que ésta se lleva a cabo a condiciones suaves, como son: temperatura menor de 70°C y presión atmosférica (Wang y col., 2003). En la oxidación de los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el S divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un S hexavalente de sulfonas (Belen'Kii, 1990). Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Dado que este proceso se

realiza prácticamente a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotreatmento profundo.

Algunos oxidantes y catalizadores han sido usados con éxito, Aida y col. (2000) reportan que los mejores oxidantes de organoazufrados son; el ácido per fórmico, el pertrifluoroacético y una mezcla de ácido fórmico o trifluoroacético con peróxido de hidrógeno. Estos sistemas denominados homogéneos, con perácidos orgánicos generalmente incrementan su actividad catalítica por medio de un promotor de radicales, como es el caso de luz ultravioleta. Por ejemplo, el tratamiento de gasóleos del tipo LGO y VGO con un contenido de aproximadamente 13500 y 21700 ppm de S, al ser tratados con peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (como sistema oxidante), da como resultado en ambos casos un diesel con un contenido inferior a 100 ppm de S (Chapados y col., 2000).

Con el objeto de hacer más rentable el proceso de ODS, se han realizado estudios para la oxidación de moléculas modelo de azufre, utilizando catalizadores heterogéneos a base de Ti-zeolitas y peróxido de hidrógeno (Hulea y col., 2001; Moreau y col., 1997), no obstante, los resultados obtenidos muestran que este tipo de catalizadores presentan problemas en cuanto a restricciones en el tamaño de las moléculas a oxidar y la inhibición de los sitios activos por la presencia de agua. En esta línea, se han evaluado nuevos materiales que pueden ser empleados como catalizadores hidrófobos para el proceso en cuestión (Palomeque y col., 2002; Bhaumik y col., 2000). Estos sólidos han mostrado un mejor desempeño en reacciones de oxidación en fase líquida y en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

En estudios previos (Cedeño y col., 2004 y 2005) se realizó la desulfuración de un diesel sintético con 3424 ppm de S y la

extracción de los productos oxidados usando acetonitrilo como disolvente. La reacción catalítica de desulfuración oxidativa (ODS) fue realizada con un catalizador de vanadio. Se analizó el efecto de las variables del proceso de ODS, como la temperatura, la relación diesel/disolvente y la cantidad y tipo de oxidante (H_2O_2 y tertbutil hidroperóxido). A partir de los resultados obtenidos, se encontró el siguiente orden de reactividad: DBT > BT > 4-MDBT > 2-MT > 2,5-DMT > 4,6-DMDBT, en una secuencia parecida al proceso convencional de HDS, excepto para BT y los alquil tiofénicos (2-MT y 2,5-DMT) que prácticamente no son oxidados. Sin embargo, si las variables del proceso son modificadas este orden se ve alterado, debido posiblemente, a que el impedimento estérico de los grupos metilo cercanos al azufre es importante. El análisis de las variables del proceso mostró que con bajas relaciones diesel/disolvente y exceso estequiométrico de agente oxidante, se pueden obtener altas remociones de los compuestos organoazufrados presentes en el diesel, debido a que en estas condiciones el equilibrio de oxidación y extracción se ve favorecido. Sin embargo, el exceso de H_2O_2 afecta considerablemente la reactividad de los componentes. El oxidante se descompone térmicamente en cantidad apreciable, formándose agua como producto de la descomposición, la cual inhibe el proceso catalítico. Para solucionar este inconveniente, la adición de H_2O_2 se dosificó durante la reacción y manteniendo un control preciso, se pueden obtener altas conversiones. Dependiendo del carácter hidrofóbico del catalizador y de su capacidad para descomponer al agente oxidante, para catalizadores que contienen metales de transición, el tertbutil hidroperóxido también puede ser usado (Cedeño y col., 2005b). En esta línea y con el propósito de evaluar nuevas formulaciones de catalizadores para el proceso ODS, en este trabajo se prepararon catalizadores de cobre soportados en titanía o

alúmina, los cuales fueron evaluados con diferentes agentes oxidantes, para una mezcla modelo de compuestos tiofénicos en hexadecano. El cobre fue propuesto como fase activa para ODS debido a que éste ha sido usado en la oxidación de tioles con oxígeno molecular (Bagiyan y col. 2004) y como catalizador en la síntesis de sulfóxidos a partir de organoazufrados y ha mostrado alta actividad y selectividad (Belen'Kii, 1990). Asimismo se ha estudiado que Ti, Cr, Mn, Fe, Co, V y Cu aceleran la oxidación a sulfóxidos en fase líquida y de entre ellos, V y Cu son los catalizadores más eficientes. El proceso heterogéneo involucra a catalizadores con bajo contenido de Cu y la oxidación de sulfóxidos a sulfonas también se lleva a cabo en estas condiciones (70-140°C y exceso de oxidante) con los catalizadores usados para la oxidación a sulfóxidos. Por lo que es propósito de este trabajo evaluar catalizadores de Cu soportados, para llevar a cabo el proceso de oxidación y extracción de compuestos tiofénicos contenidos en el diesel.

2. Experimental

2.1 Mezclas modelo

Todas las sustancias utilizadas fueron productos comerciales (Aldrich). Se preparó una mezcla modelo con compuestos tiofénicos y benzotiofénicos representativos del diesel, disueltos en hexadecano (99.8 %), con la siguiente composición: 847 ppm de S de 2-metil tiofeno (2-MT, 99%), 720 ppm de S de 2,5 dimetil tiofeno (2,5-DMT, 99%), 612 ppm de S de benzotiofeno (BT, 98%), 445 ppm de S de dibenzotiofeno (DBT, 98%), 414 ppm de S de 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT, 96%) y 387 ppm de S de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97%). Se usaron otras dos mezclas modelo: una con los compuestos más refractarios en HDS (alquil benzotiofenos, DBT y BT) y la otra, para las pruebas preliminares, con T, BT y DBT.

2.2 Preparación y caracterización de catalizadores

2.2.1 Preparación del soporte catalítico

Se sintetizó titania (anatasa) a partir de una solución acuosa de $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la cual fue precipitada con NH_4OH y centrifugada para su separación. Después del lavado, fue secada a 120°C durante 8 h y calcinada a 350°C por 4 h. Por DRX se avaló la presencia de la fase anatasa ($2\theta = 25$ y 48°), con las siguientes propiedades texturales: 109 m^2/g , con distribución monomodal y un diámetro promedio de poro de 34 Å. La alúmina se obtuvo por calcinación, a 550°C durante 4 h., de bohemita Catapal B. Los resultados de DRX mostraron la presencia de gamma-alúmina ($2\theta = 38, 44$ y 65°), con las siguientes propiedades texturales: 188 m^2/g , 0.59 cm^3/g y un diámetro promedio de poro de 125 Å.

2.2.2 Preparación de catalizadores

Se preparó una serie de catalizadores con contenido variable de $\text{Cu}(x)/\text{TiO}_2\text{-Tc}$ ($x = 1, 5, 10$ y 20% en peso de Cu), donde Tc representa la temperatura de calcinación del catalizador. Por el método de impregnación húmeda, el soporte fue impregnado con soluciones acuosas de CuCl_2 (Aldrich, 99%) durante 4 h con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente se eliminó el exceso de disolvente a 120°C y se calcinó a 350°C por 4 h. Las propiedades texturales de estos catalizadores no se ven afectadas considerablemente para contenidos de 1 a 10% de Cu, obteniéndose alrededor de 100 m^2/g de área específica y con un diámetro promedio de poro entre 31 y 38 Å para todos los catalizadores. Pero para el catalizador con 20% de Cu, $\text{Cu}(20)/\text{TiO}_2\text{-350}$, el área decrece considerablemente a 62 m^2/g . Los resultados de DRX, para estos catalizadores, muestran que la fase anatasa de la titania persiste y que los picos de difracción característicos de CuO ($2\theta = 35,$

39, 46, 51 54 y 75°) son mejor definidos a medida que se incrementa la carga de Cu. Por el mismo método utilizado para los catalizadores Cu/TiO₂ se preparó Cu(5)/Al₂O₃-350, con las siguientes propiedades texturales: 192 m²/g, 0.58 cm³/g y un diámetro promedio de poro de 89 Å. Lo que muestra que la impregnación de la fase activa no altera apreciablemente la textura de la alúmina.

2.3 Pruebas de actividad catalítica

Se usó un reactor de vidrio provisto de: un agitador, una chaqueta conteniendo agua recirculada 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 H₂O₂ (30% vol.) o terbutil hidroperóxido (70% vol.) como agente oxidante (con una relación mol de O/S de 3 y 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 (30 y 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. A 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 espectroscopia de masas realizado en un HP GCD system Plus G1800B. El análisis de

la cantidad de H₂O₂ presente en el sistema reactivo fue evaluado por yodometría (Orozco F., 1985).

3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se presentan los perfiles típicos obtenidos en la desulfuración oxidativa de los organoazufrados presentes en el diesel. Los cuales representan la remoción total de los compuestos tiofénicos de la fase diesel en función del tiempo de reacción, expresados como el porcentaje eliminado de cada componente con respecto a su concentración inicial. Estos resultados muestran que: menos de 5 minutos son suficientes para alcanzar altas remociones y que estas son función del compuesto tiofénico a remover. Los compuestos dibenzotiofénicos son los que presentan la menor remoción, obteniéndose que de 4-MDBT y 4,6-DMDBT sólo es posible remover del orden del 30 y 40%, respectivamente. El orden de remoción obtenido fue el siguiente: BT > 2-MT > 2,5-DMT > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, mostrándose que el factor estérico debido a los grupos alquilo y el anillo bencénico alrededor del S es un factor importante.

La remoción total representa dos contribuciones: la extracción de estos compuestos a la fase acetonitrilo (sin reaccionar) y la formación de las sulfonas correspondientes (productos de la reacción de oxidación), que son más solubles en la fase acetonitrilo. En un esquema consecutivo de reacción, en el cual se lleva a cabo primero la extracción y posteriormente, la oxidación en la fase acetonitrilo (Gómez y Cedeño, 2005). Ambas etapas contribuyen en la remoción total del proceso, y para una mejor comprensión del sistema reactivo: primero se analizarán los resultados de remoción total y posteriormente, se analizará la fase acetonitrilo para evaluar el rendimiento a sulfonas y la etapa de extracción.

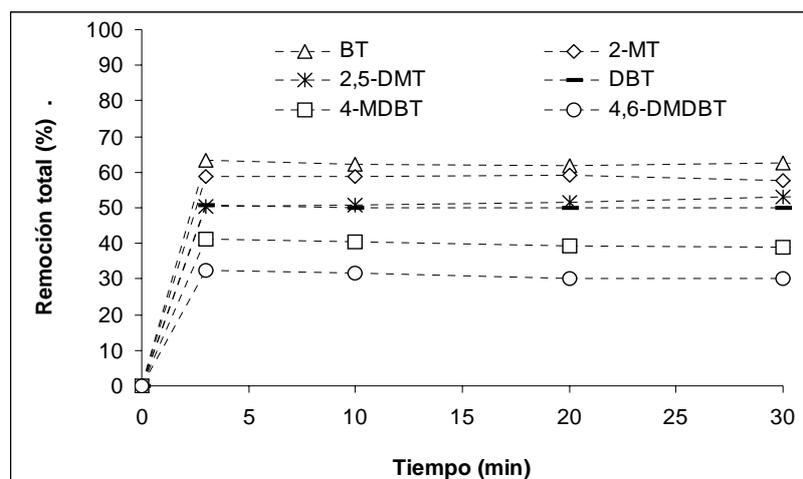


Fig. 1. Eliminación de compuestos tiofénicos en función del tiempo a 60°C. En presencia del catalizador 5Cu/TiO₂-350 y con TBHP como agente oxidante.

Los resultados anteriores son función de la temperatura de operación y están limitados por la temperatura de congelación del hexadecano (disolvente de la mezcla modelo) y por la temperatura de ebullición del acetonitrilo (disolvente de extracción), 16 y 80°C respectivamente. Dentro de este intervalo de temperaturas, la reacción se verá favorecida a la mayor temperatura posible. Pero al incrementar la temperatura, la descomposición térmica del agente oxidante también se favorece y se produce una gran cantidad de oxígeno reactivo que rápidamente forma oxígeno molecular y la reacción de oxidación se ve limitada por la cantidad disponible de oxidante reactivo (Cedeño y col., 2005a). En estas condiciones, la temperatura óptima es alrededor de 60°C y por lo tanto, la reactividad se ve disminuida a menores temperaturas. A 60°C se obtiene una remoción del 52% de DBT, mientras que a 30°C sólo se alcanza alrededor de un 40%. Con el propósito de evaluar la cantidad de Cu requerida para obtener la mayor eficiencia del proceso de oxidación y extracción, se evaluó la actividad de la serie de catalizadores Cu(x)/TiO₂-350, con diferentes contenidos de Cu, x = 1, 5, 10 y 20% en peso de Cu. Los resultados muestran que para contenidos de Cu de 5 a 20% la remoción total es

prácticamente la misma, por lo que los resultados para estas formulaciones, son los presentados en la Fig. 1. Con el catalizador Cu(1)/TiO₂-350 se obtuvo una remoción menor a la de estos catalizadores, por lo cual se seleccionó al Cu(5)/TiO₂-350 como el catalizador con la carga óptima.

Con este contenido de Cu se preparó un catalizador soportado en alúmina (Cu(5)/Al₂O₃-350) y la remoción total (de una mezcla conteniendo tiofeno (T), BT y DBT) obtenida en 60 minutos de reacción es comparada con Cu(5)/TiO₂-350 en la Fig. 2. Estos resultados muestran que con el catalizador soportado en alúmina, la remoción puede ser incrementada en alrededor de un 10%. Esta diferencia puede ser atribuida a: una mayor dispersión del Cu, dado que el catalizador soportado en alúmina presenta un área específica de 192 m²/g, mientras que sobre titanía tiene 100 m²/g, o a una diferencia en la interacción Cu-soporte. En ambos catalizadores se tiene CuO, obtenido por la calcinación a 350°C y avalados por DRX, pero a una temperatura menor a la cual no se forma el CuO la interacción Cu-soporte debe ser menor, por lo cual se preparó el catalizador Cu(5)/TiO₂-120, calcinado a 120°C. En éste se tiene una mayor disposición de los iones cúpricos y sus

resultados de actividad se presentan también en la Fig. 2, donde se puede observar que la remoción total de los organoazufrados es similar a la obtenida con Cu(5)/Al₂O₃-350. Por lo tanto, estas diferencias en remoción obtenidas para los catalizadores calcinados a 350°C pueden ser atribuidas a diferencias en el grado de interacción Cu-soporte, más que al grado de dispersión de la fase activa. Por que como ya fue mencionado, a mayor contenido de Cu no hay una diferencia apreciable en la reactividad obtenida.

El papel del catalizador en el sistema de oxidación y extracción se atribuye a su reactividad para producir oxígeno activado, el cual facilita la formación de complejos de los organoazufrados del tipo donador-aceptor,

que aceleran la oxidación a sulfóxidos y sulfonas (Belen´Kii, 1990). Por lo que las diferencias en reactividad discutidas anteriormente, pueden ser también atribuidas a la facilidad para descomponer el agente oxidante. Por lo que se evaluó la cantidad de peróxido presente durante la reacción, para conocer la cantidad de oxidante descompuesto por efecto de estos catalizadores, los resultados se muestran en la Fig. 3. Los perfiles obtenidos muestran que la descomposición del H₂O₂ se ve favorecida por la presencia del catalizador en el siguiente orden: Cu(5)/Al₂O₃-350 > Cu(5)/TiO₂-120 > Cu(5)/TiO₂-350, que es una tendencia similar a la remoción total que se presenta en la Fig. 2.

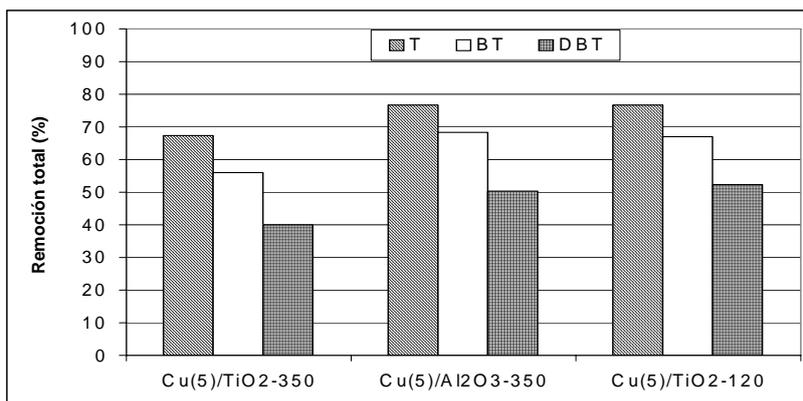


Fig. 2. Remoción total obtenida con diferentes formulaciones de catalizadores a 60°C y con peróxido de hidrógeno.

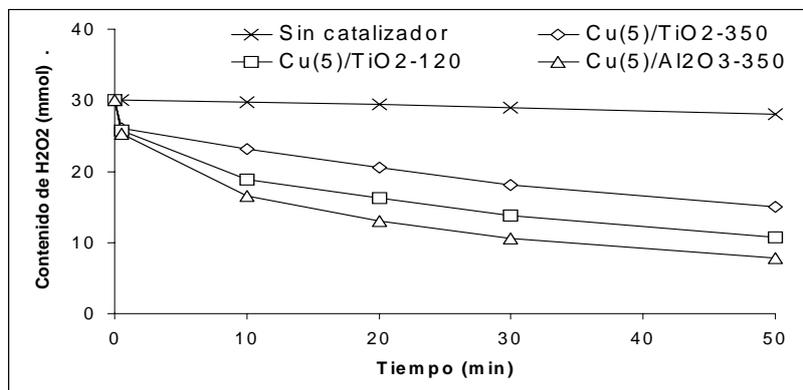


Fig. 3. Contenido de peróxido de hidrógeno presente durante la reacción, con diferentes catalizadores a 60°C. Resultados obtenidos por yodometría.

El agente oxidante es otro factor a considerar para incrementar la eficiencia del proceso. El H_2O_2 es un oxidante muy usado en la ODS con catalizadores en fase líquida como el ácido fórmico (Te y col. 2001, Otsuki y col. 2000) y también para algunos catalizadores sólidos (Moreau y col. 1997, Hulea y col. 2001). Sin embargo, la presencia de agua producto de su descomposición inhibe la actividad de algunos catalizadores hidrofílicos y la extracción de los compuestos tiofénicos (Cedeño y col. 2004 y 2005). Algunos metales de transición del Grupo IV-VI, como el Mo, W, Cr y Nb, han sido usados como catalizadores de oxidación (Corma y col. 1996, Ishihara y col. 2005, Wang y col. 2003) y requieren de tertbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante. Esto es también atribuido a que el TBHP es un oxidante soluble en los hidrocarburos que contienen a los organoazufrados y esto

facilita el proceso de ODS (Ishihara y col. 2005, Wang y col. 2003). En este sentido, se probaron al TBHP y H_2O_2 como agentes oxidantes y se estudió el efecto de la cantidad de estos sobre la reactividad de los compuestos organoazufrados. Los resultados obtenidos para una mezcla que contiene sólo BT y DBT se muestran en la Fig. 4. En ella se puede observar que el grado de remoción total de cada organoazufrado no cambia considerablemente. Sin embargo, al incrementar la relación molar H_2O_2 /organoazufrado (O/S) de 3 a 6 la remoción de DBT disminuye de 48 a 39%, lo cual puede ser explicado por la presencia de una mayor cantidad de agua, proveniente de la descomposición térmica del peróxido (Cedeño y col., 2004). Pero cuando se usa TBHP como oxidante, la remoción de BT y DBT se incrementa alrededor de un 10% (para O/S=6).

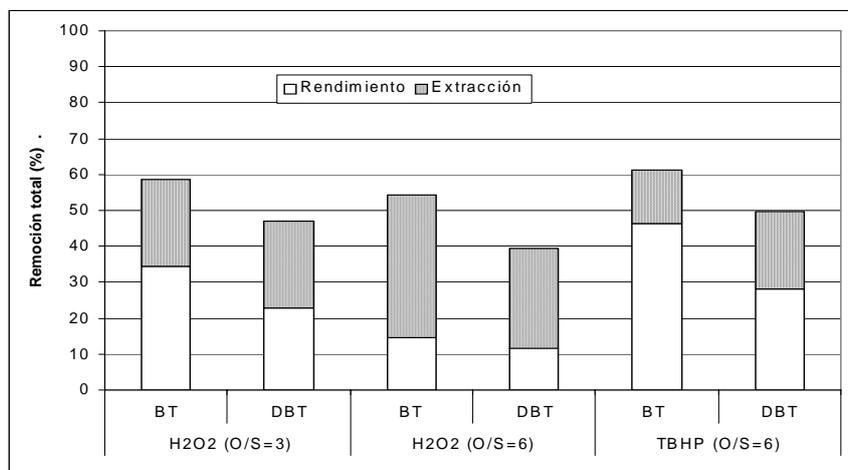


Fig. 4. Remoción total de compuestos tiofénicos a 60°C y 30 min. Con agua oxigenada (H_2O_2) o tertbutil hidroperóxido (TBHP), una relación O/S de 3 o 6, y con Cu(5)/TiO₂-350.

Como ya se mencionó anteriormente, la remoción total es la cantidad de organoazufrado que es eliminado de la mezcla modelo y representa dos contribuciones: la extracción de estos compuestos a la fase acetonitrilo (sin reaccionar) y la formación de las sulfonas correspondientes (productos de la reacción de

oxidación), que son más solubles en la fase acetonitrilo. Estas contribuciones son también representadas en la Fig. 4, como la extracción del compuesto tiofénico y el rendimiento a sulfona. En este caso, la diferencia en rendimientos (y por lo tanto en la extracción) muestra claramente el efecto inhibitor del agua, producto de la

descomposición del H_2O_2 . Se obtiene un rendimiento a la sulfona del DBT del 22% para O/S=3 y para una relación de O/S=6 el rendimiento disminuye a un 12%. Para BT esta diferencia es mayor, de 34 a 14%. Mientras que cuando se usa TBHP como agente oxidante, se obtiene un incremento importante en actividad oxidativa, para DBT se obtiene un rendimiento del 28%, en comparación a un 12% para peróxido, con la misma relación O/S. Para BT la diferencia es de 46 a 14%. Por lo tanto, aunque la remoción total parece no ser

considerablemente afectada por la relación O/S y el oxidante utilizado, el rendimiento a sulfonas si es notablemente afectado por estos factores. Este resultado muestra que es apreciablemente importante el análisis de las dos fases (diesel y disolvente) en el proceso de oxidación y extracción. Dado que sí sólo se evalúa la remoción total de los compuestos benzotiofénicos de la fase diesel, puede ser que estos compuestos hayan sido sólo extraídos sin ser oxidados y por lo tanto, el papel del catalizador realmente no haya sido evaluado.

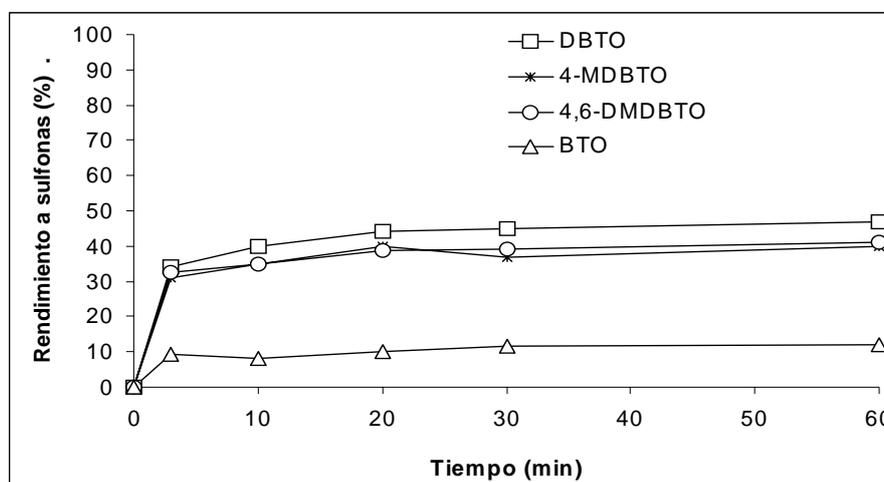


Fig. 5. Rendimiento a sulfonas en función del tiempo. A 60°C, con Cu(5)/Al₂O₃-350 y TBHP.

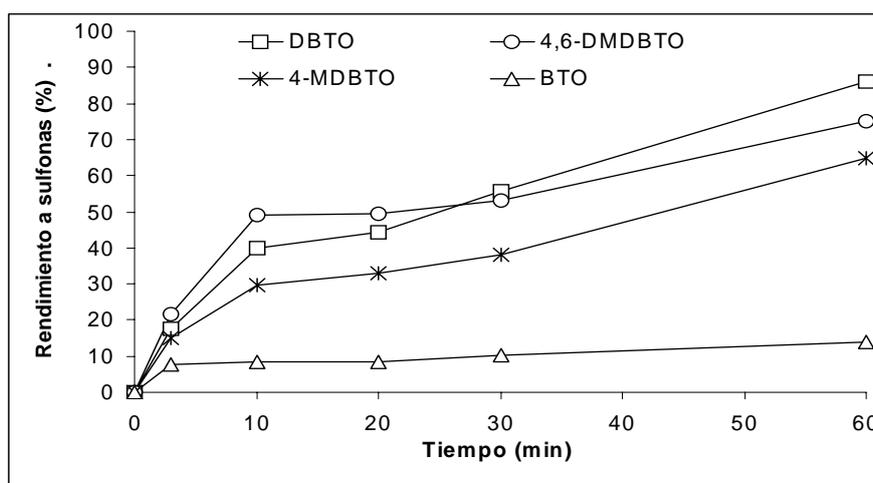


Fig. 6. Rendimiento a sulfonas en función del tiempo. A 60°C, con Cu(5)/TiO₂-350 y TBHP.

Para completar este estudio, se evaluó la actividad de los catalizadores Cu(5)/Al₂O₃-350 y Cu(5)/TiO₂-350, en una mezcla modelo de los alquil dibenzotiofénicos, DBT y BT con TBHP, que resultó ser el mejor oxidante. Para garantizar la presencia de oxidante durante la reacción, este no fue agregado en su totalidad inicialmente, si no que el TBHP fue dosificado. Los resultados obtenidos de estas pruebas de actividad a 60°C se muestran en las Figs. 5 y 6, como rendimiento a sulfona. El rendimiento fue definido como la cantidad producida de sulfona (que se encuentra presente en la fase acetonitrilo), respecto a la cantidad de organoazufrado removido de la fase diesel.

Los resultados con Cu(5)/Al₂O₃-350 (Fig. 5) muestran que en prácticamente 10 min se alcanza alrededor de un 40% de rendimiento a las sulfonas de los dibenzotiofénicos (DBTO, 4-MDBTO y 4,6-DMDBTO), y sólo el 12% para la sulfona de BT (BTO), dado que el BT es el más refractario en ODS. Mientras que el rendimiento obtenido con Cu(5)/TiO₂-350 (Fig. 6) muestra que la oxidación a sulfonas aumenta progresivamente en los 60 minutos de reacción, obteniéndose hasta un 86% de DBTO. Aunque las velocidades de reacción iniciales son mayores para Cu(5)/Al₂O₃-350, para Cu(5)/TiO₂-350 se mantiene una reactividad creciente durante toda la reacción y el perfil de concentraciones muestra dos procesos controlantes consecutivos, de los cuales el primero puede ser atribuido al proceso de extracción. Dado que sobre Cu(5)/TiO₂-350 la descomposición del oxidante es más lenta (Fig. 3).

Por lo tanto, aunque la remoción total (debida a la extracción y oxidación de los compuestos tiofénicos) es ligeramente mayor para el catalizador soportado en alúmina (ver Fig. 2), el rendimiento a sulfonas muestra que el catalizador soportado en titania es más activo para la oxidación. Por ejemplo: hasta el 86% de la cantidad de DBT removida de la fase diesel es oxidada a su correspondiente

sulfona. De acuerdo a los resultados anteriores, estas diferencias en actividad pueden ser atribuidas a la capacidad del catalizador para descomponer al oxidante y a la interacción Cu-soporte, con titania o alúmina.

Conclusiones

La oxidación y extracción de organoazufrados representativos del diesel puede ser realizada a temperaturas menores a 80°C y presión atmosférica, en presencia de catalizadores de cobre soportados en titania, como una alternativa para la desulfuración profunda de combustibles.

Catalizadores soportados en alúmina o titania con bajo contenido de Cu (5%) pueden remover cantidades apreciables de compuestos tiofénicos, los cuales son oxidados cuantitativamente a sus correspondientes sulfonas. Con el catalizador Cu(5)/TiO₂-350 y tertbutil hidroperóxido (TBHP) o peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se alcanzaron similares niveles de remoción total, pero con TBHP se obtuvo un mayor rendimiento a sulfonas, hasta de 86% para DBT y del 75% para 4,6-DMDBT.

La reactividad de los catalizadores puede ser atribuida a su capacidad para la descomposición del oxidante y a la interacción Cu-soporte, las cuales son función del soporte utilizado y de la naturaleza de la fase activa. El catalizador soportado en titania presentó el mayor rendimiento a sulfonas en comparación al soportado en alúmina, debido a que existe una mayor disposición de iones cúpricos reducibles por una menor interacción del Cu con la titania. La diferencia en el grado de interacción Cu-soporte, puede ser atribuida a que el TiO₂ posee un carácter semiconductor que puede ayudar al intercambio de oxígeno y el cual, favorece la reacción de desulfuración oxidativa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a P. Castillo y R. Cuevas por la asistencia técnica, así como al IMP y DGAPA-UNAM (IN-112208) por el apoyo financiero.

Referencias

- Aida, T., Yamamoto, D., Iwata, M. y Sakata, K. (2000). Development of oxidative desulfurization process for diesel fuel, *Reviews on Heteroatom Chemistry* 22, 241-256
- Babich, I.V. y Moulijn, J.A. (2003). Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Bagiyan, G.A., Koroleva, I.K., Soroka, N.V. y Ufimtsev, A.V. (2004). Kinetics of the catalytic oxidation reactions of thiol compounds in aqueous solutions in the presence of copper ions. *Kinetics and Catalysis* 45, 372-380.
- Belen Kii, (1990), *Chemistry of organosulfur compounds. General problems.* Ellis Horwood Series in Organic Chemistry.
- Bhaumik, A. y Tatsumi, T. (2000). Organically modified titanium-rich ti-mcm-41, efficient catalysts for epoxidation reactions. *Journal of Catalysis* 189, 31-39.
- Cedeño, C. L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2004). Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio, *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis* 1518-1525.
- Cedeño, L., Hernández, E., Pedraza, F. y 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, 564-568.
- Cedeño, L., Navarro, J. y Escobar, L.A. (2005b). Oxidant effect during the oxidative desulfurization of a model diesel. 19th North American Meeting, Filadelfia, EUA.
- Corma, A., Esteve, P. y Martínez, A. (1996). Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite. *Journal of Catalysis* 161, 11-19.
- Chapados, D., Gore, W. L., Bonde, S.E., Dolbear, G. y 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.*
- Gomez, B.H. y 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.
- Hulea, V., Fajula, F. y Bousquet, J. (2001). Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves. A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels. *Journal of Catalysis* 198, 179-186.
- Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., Qian E.W. y Kabe, T. (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis* 279, 279-287.
- Moreau, P., Hulea, V., Gome,z S., Brunel, D. y Di Renzo, F. (1997). Oxidation of sulfoxides to sulfones by hydrogen peroxide over Ti-containing zeolites. *Applied Catalysis A:General* 155, 253-263.
- Murata, S., Murata, K., Kidena, K. y 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.
- 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. y Kabe, T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy & Fuels* 14, 1232-1239.
- Palomeque, J., Clacens, J.M. y Figueras, F. (2002). Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid bases. *Journal of Catalysis* 211, 103-108.

- 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. y Ring, Z. (2001). Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems. *Applied Catalysis A:General* 219, 267-280.
- Torrosi, S., DiCamillo, D., Street, R., Remans, T. y Svedsen, J. (2002). Proven best practices for ULSD production, *Annual Meeting NPRA*, Paper No. AM-02-35.
- Wang, D., Qian, E.W., Amano, H., Okata, K., Ishihara A. y Kabe, T. (2003). Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. *Applied Catalysis A:General* 253, 91-99.