

EFFECTO DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SOBRE LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMPUESTOS BENZOTIOFENICOS CON CATALIZADORES SOPORTADOS DE V₂O₅

EFFECT OF THE EXTRACTION PROCESS ON THE OXIDATIVE DESULFURIZATION OF BENZOTHIOPHENIC COMPOUNDS WITH SUPPORTED V₂O₅ CATALYSTS

J. S. Becerra-Hernández, H. Gómez-Bernal, J. F. Navarro-Amador y L. Cedeño-Caero*

*UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Cd.
Universitaria 04510 México D.F.*

Recibido 8 de Febrero 2006; Aceptado 2 de Mayo 2006

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron los efectos del paso de extracción, de la cantidad de oxidante (H₂O₂) y la presencia de H₂O en el proceso de remoción de compuestos organoazufrados por desulfuración oxidativa (ODS). Las pruebas de actividad se realizaron con un diesel modelo constituido por dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno. La reacción se realizó a 60°C, con catalizadores de vanadio soportado y H₂O₂ como agente oxidante. Los resultados muestran que la extracción por un tiempo prolongado favorece considerablemente la oxidación y ligeramente la remoción total de los compuestos azufrados. La oxidación realizada en presencia de ambas fases (diesel y disolvente) es esencial para tener una elevada producción de sulfonas. En estas condiciones, se comprobó que la presencia de agua en el sistema de reacción, inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diesel y como consecuencia la producción de sulfonas.

Palabras clave: desulfuración oxidativa, extracción, dibenzotiofenos, efecto del agua, V₂O₅.

Abstract

In the current work, the effects of the extraction step, the oxidant amount (H₂O₂) and H₂O were studied during the oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds. Activity tests were performed with a model diesel consisting in dibenzothiophene, 4-methyl dibenzothiophene and 4,6-dimethyl dibenzothiophene. The reaction was carried out at 60°C, with supported vanadium catalysts and H₂O₂ as oxidant agent. Results show that long-term extraction considerably enhances organosulfur oxidation and slightly increases total sulfur removal. It was also observed that oxidation performed in presence of both phases (diesel and solvent) is essential to obtain high sulfone production. At these conditions, it was proven that water in the reaction system inhibits the organosulfur compounds extraction from the diesel phase and, in consequence, the sulfone production.

Keywords: oxidative desulfurization, extraction, dibenzothiophenes, water effect, V₂O₅.

1. Introducción

Las nuevas regulaciones ambientales en cuanto al contenido de S en combustibles han motivado la búsqueda de métodos alternativos para la eliminación de los compuestos azufrados. Las tecnologías empleadas actualmente con este fin, tienden a alcanzar niveles de 500 a 150 ppm de S y la meta de las especificaciones ambientales es lograr una concentración máxima de 15 ppm para el 2006 (Babich y col., 2003;

EPA, 2000). En México se han emitido regulaciones similares para el 2008, aunque en la actualidad las especificaciones son de 500 ppm de S (NOM 086, 2003).

En la industria de la refinación del petróleo, la hidrodesulfuración (HDS) catalítica es el proceso utilizado actualmente para reducir el contenido de los compuestos organoazufrados en los productos como el diesel y la gasolina. Pero su principal desventaja está en la utilización de hidrógeno a elevadas presiones para

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

favorecer la estabilidad del catalizador. Otra problemática de la HDS, está relacionada con el tipo y cantidad de compuestos poliaromáticos de azufre como el DBT y los DBT alquil sustituidos. Estos últimos son muy poco reactivos en HDS debido al impedimento estérico de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 (Song C., 2003).

Para una desulfuración profunda de los combustibles se requiere llevar a cabo la HDS a condiciones más severas que las actuales. Para evitar esto, se propone como una alternativa realizar la desulfuración oxidativa (ODS) posteriormente al proceso de HDS, para alcanzar los bajos niveles de S requeridos. La ODS presenta grandes ventajas, dado que opera a condiciones suaves de temperatura y presión, y no requiere del consumo de hidrógeno.

En este proceso los compuestos benzotiofénicos se oxidan fácilmente a su correspondiente sulfóxido o sulfona, con agentes oxidantes como: los peroxiácidos, alquil hidroperóxido y H_2O_2 , siendo el peróxido de hidrógeno el más utilizado. Esta reacción (Fig. 1) puede ser catalizada por óxidos de metales de transición como el W, Mo y V (Smith M., 1994).

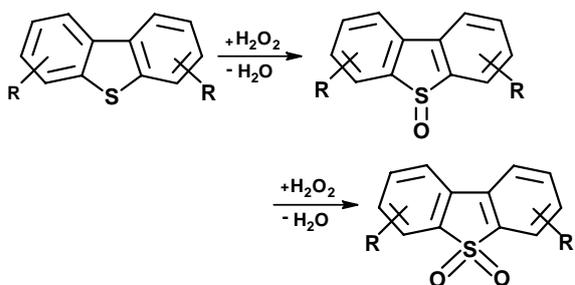
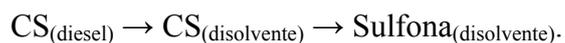


Fig. 1. Esquema de oxidación de compuestos organoazufrados.

El proceso de ODS de compuestos benzotiofénicos, en presencia de un disolvente de extracción y con un catalizador sólido, se lleva a cabo en dos pasos básicamente (Gomez y col., 2005); primero los compuestos de azufre son extraídos y posteriormente oxidados a sus correspondientes sulfonas, conforme al siguiente esquema de reacción consecutivo (CS=compuesto organoazufrado):



La extracción de los compuestos de azufre se logra en pocos minutos (menos de 10 min. a 60°C), por lo que se considera que el paso determinante es la oxidación y no la extracción de los compuestos azufrados. Sin embargo, la cantidad extraída debe determinar el alcance de la reacción, de tal forma que si ésta se incrementa sería posible aumentar la eficiencia del proceso de ODS. De esta manera, si primero se hace una extracción exhaustiva y después la oxidación (con separación de fases), se podría demostrar la hipótesis anterior. Por otro lado, si se incrementa el tiempo de la etapa de extracción (sin separación física de fases) para garantizar condiciones cercanas al equilibrio, y considerando que la mayor cantidad de compuestos organoazufrados se encuentra en el disolvente, se espera que la producción de sulfonas sea mayor y la rapidez de reacción en los primeros minutos se incremente.

Un factor importante en el proceso de ODS es el disolvente de extracción. En un estudio previo (Gomez y col., 2005) se seleccionó al acetonitrilo y butirolactona como los mejores disolventes para el proceso. Aunque con ambos la remoción total de organoazufrados fue similar; con acetonitrilo se obtuvo una mayor oxidación a sulfonas y con butirolactona el proceso de extracción se ve favorecido. Por lo que, dependiendo del solvente a utilizar se puede favorecer una etapa sobre la otra.

El objetivo del presente trabajo es determinar la influencia de la etapa de extracción sobre la oxidación de los compuestos azufrados. Para lo cual se llevaron a cabo diferentes pruebas: la primera consistió en la extracción exhaustiva con separación de fases para llevar a cabo la oxidación sólo en la fase disolvente. Esta se comparó con el proceso convencional de ODS (Cedeño y col., 2005), y se evaluó el efecto del catalizador utilizando V_2O_5 soportado en alúmina o titania. Para completar el estudio de los factores que afectan el proceso ODS, también se llevó a cabo la extracción por

tiempo prolongado, para garantizar la mayor extracción de organoazufrados, y se estudió el efecto que tiene la presencia de agua (proveniente de la descomposición del oxidante, H_2O_2) y el oxidante en el proceso de ODS.

2. Experimentación

2.1 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores V_2O_5/Al_2O_3 (17 % peso de V_2O_5) y V_2O_5/TiO_2 (11 % peso de V_2O_5) fueron preparados por dispersión térmica (Bulushev y col., 2000) de V_2O_5 (99.8%) sobre Al_2O_3 (Catapal B, $S_g=175 m^2/g$) ó TiO_2 (Hombitec K, $S_g=120 m^2/g$), y fueron denominados respectivamente: V/Al y V/Ti. Como referencia otro catalizador de V_2O_5 soportado en alúmina (denominado V/AIS1 y con el mismo contenido de V que V/Al) se preparó por impregnación incipiente (Dai y col., 2004; Bañares y col., 2004), empleando como precursor NH_4VO_3 (99%) disuelto en una solución de ácido oxálico 2M, con 12h de maduración y secado a $100^\circ C$ por 24 h. Todos los catalizadores se calcinaron a $500^\circ C$ por 5 horas en presencia de aire.

2.2 Condiciones de reacción.

En todas las pruebas de actividad catalítica se utilizó un reactor intermitente equipado con: un condensador, mecanismo de agitación magnética, termómetro y un puerto de muestreo. Para mantener el sistema térmicamente estable, el reactor se encuentra enchaquetado y calentado por un recirculador de agua provisto de un termostato que mantiene la temperatura constante.

En las pruebas de actividad catalítica se utilizó un diesel modelo con 616 ppm de azufre de compuestos dibenzotiofénicos: DBT (98%), 4-MDBT (98%) y el 4,6-DMDBT (96%) en n-hexadecano (99%). Se utilizaron como disolventes de extracción: acetonitrilo (99.9 %) y butirolactona (99 %), y como agente oxidante el H_2O_2 (30 %). Las

pruebas se realizaron a $60^\circ C$, presión atmosférica y con 100 mg de catalizador. La relación diesel a disolvente fue de 1 (30/30 mL). La cantidad de H_2O_2 utilizada fue de 1 mL inicial y adiciones sucesivas de 0.5 mL en 10, 20 y 30 min.

Para el estudio se realizaron 5 pruebas:

A) Desulfuración Oxidativa (ODS).

El reactor es cargado con el diesel, disolvente y el catalizador (condiciones descritas con anterioridad). A la temperatura de operación ($60^\circ C$), se inicia la reacción por 1 h con la adición sucesiva de H_2O_2 . Esta experiencia se realizó como prueba de referencia (Cedeño y col., 2005).

B) Extracción intensiva y su posterior oxidación (E4-O). El diesel y disolvente son cargados en el reactor y se mantienen en agitación por un periodo de 4 horas a $60^\circ C$, para garantizar la máxima extracción de los compuestos organoazufrados de la fase diesel al disolvente. Posteriormente se adicionó el catalizador (V/AIS1) y el H_2O_2 , y se lleva a cabo la reacción por 60 min.

C) Oxidación en fase disolvente (EyO). En esta prueba, el reactor es cargado con el diesel y disolvente, se mantienen en agitación por 1 h, para extraer los compuestos benzotiofénicos del diesel, y posteriormente se separan las fases. La reacción de oxidación se realizó sólo con la fase disolvente, agregando el H_2O_2 y el catalizador.

D) Análisis del efecto del agua. Para el estudio de este efecto, se realizó la siguiente experiencia: se cargaron al reactor el diesel y disolvente. Se agregó 1 mL inicial de agua desionizada y con posteriores adiciones de 0.5 mL a los 5, 10 y 20 min. Con el objeto de emular las adiciones sucesivas del H_2O_2 durante el proceso de ODS. El catalizador se añadió al sistema hasta los 30 minutos de iniciado el experimento, para observar si éste tiene algún efecto en la extracción.

E) Efecto del H_2O_2 y el catalizador.

En esta experiencia se cargaron al reactor el diesel y disolvente. Se agregó inicialmente

1 mL de H₂O₂ y posteriores adiciones de 0.5 mL a los 5, 10 y 20 min. El catalizador se integró al sistema hasta los 30 minutos de iniciado el experimento. En esta prueba y en la anterior se utilizó butirolactona (BuL), dado que este disolvente presenta la mayor eficiencia para la extracción de organoazufrados (Gómez y col., 2005, Ramírez y col., 2004).

2.3. Análisis del avance de la reacción

El avance de las reacciones de oxidación de los compuestos azufrados se determinó por medio de análisis cromatográfico de todos los componentes en ambas fases (diesel y disolvente), empleando un cromatógrafo HP5890 Series II equipado con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m. Los reactivos y productos de reacción se identifican por sus tiempos de retención y por espectroscopia de masas, utilizando un equipo HP GCD system Plus G1800B. El análisis de la concentración del agente oxidante se evaluó por yodometría.

En estas condiciones de reacción no se observa la formación de sulfóxidos y los productos de oxidación son sólo las sulfonas correspondientes.

Los resultados de actividad se presentan en función de la remoción total de DBTs de la fase diesel y la producción a sulfonas. Expresadas en términos de la concentración inicial de DBTs (C₀), de la concentración de DBTs a un tiempo dado (C_t) y de la concentración de sulfonas (C_{so_{2t}}). C₀ y C_t corresponden a la fase diesel y C_{so_{2t}} en la fase disolvente.

$$\text{Remoción Total} = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

$$\text{Producción de Sulfonas} = \frac{C_{so_{2t}}}{C_0}$$

3. Resultados y discusión

Los catalizadores (V/Al, V/Ti, V/AlS1) fueron analizados por DRX, los resultados muestran los picos de difracción

característicos de V₂O₅ (2θ=20, 26, 31, 15°) y del soporte correspondiente: 2θ=46, 67, 39.6° para alúmina y 2θ=25.3, 48, 37.8, 55° para titania anatasa (Fig. 2). Obteniéndose las mismas especies superficiales de V en los 3 catalizadores.

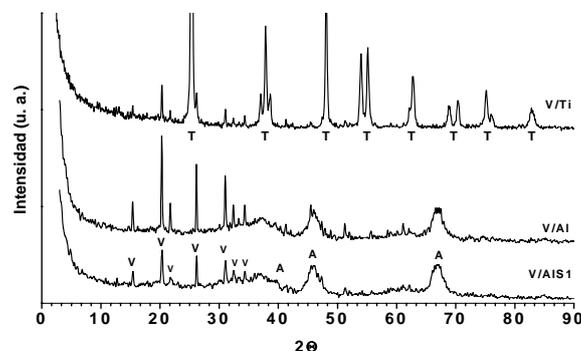


Fig. 2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores. (A) γ -Al₂O₃, (T) TiO₂ anatasa, (V) V₂O₅.

Por adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron las siguientes áreas específicas: 168, 37 y 122 m²/g, para V/Al, V/Ti y V/AlS1, respectivamente. Donde sobresale la pérdida de área de V/AlS1 con respecto a V/Al, la alúmina (175 m²/g) impregnada pierde el 30% de superficie mientras que por dispersión térmica sólo el 4%. Por lo que este método permite una mejor dispersión de la fase activa. Sin embargo para V/Ti, preparado por dispersión térmica, la pérdida de superficie es considerablemente mayor (de 120 a 37m²/g), debido a la obstrucción de microporos y por lo tanto, un aumento en el diámetro promedio de poro.

Con el propósito de estimar la dispersión del V en la superficie, los catalizadores fueron analizados por microscopía electrónica de barrido con un detector EDX y los resultados muestran que no se presenta segregación o aglomeración de fases, observándose una buena distribución del V sobre la superficie de los soportes, en los 3 catalizadores. En la Fig. 3 se muestra el análisis elemental de V, O y Al para el catalizador V/Al. Para los otros catalizadores se observa también una distribución similar de los elementos.

3.1 Desulfuración oxidativa (ODS) de los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs).

Como se ha mencionado en estudios previos (Cedeño y col., 2005), la reactividad de los DBTs sólo puede evaluarse cuantificando la producción de sulfonas, dado que de la cantidad de DBTs que han sido eliminados de la fase diesel (remoción total), una fracción puede ser sólo extraída (físicamente al disolvente) sin reaccionar y el resto oxidada a las sulfonas correspondientes (Gómez y col., 2005). Sin embargo, el grado de remoción muestra la eficiencia total del proceso debida a ambas contribuciones: extracción y oxidación.

En la Fig. 4 se presentan sólo los resultados de remoción total y producción a sulfona del 4,6-DMDBT, obtenidos por el proceso E4-O (extracción intensiva y posterior oxidación) y ODS, con el catalizador V/AlS1. En esta figura se puede apreciar que ambos procesos prácticamente alcanzan su máxima eficiencia en los primeros 20 min., obteniéndose aproximadamente el mismo grado de remoción total, pero con una diferencia del orden del 10% en la producción a sulfonas. Perfiles similares presentan todos los componentes, por lo que los resultados obtenidos a 60 min. de reacción se muestran en la Tabla 1.

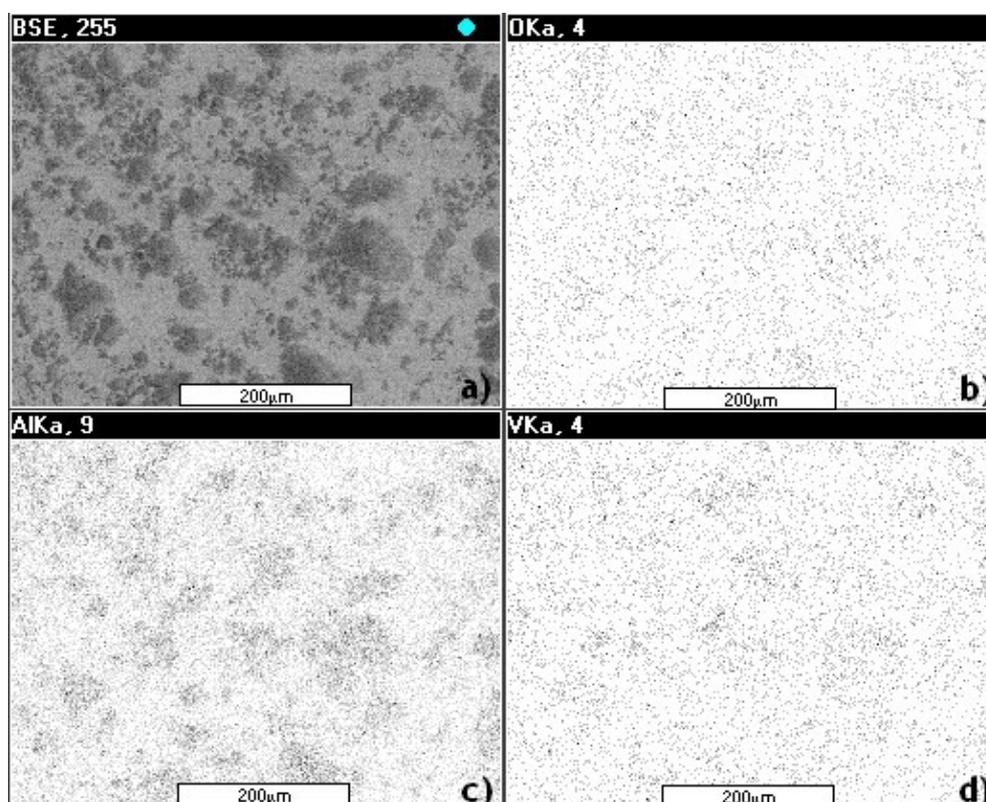


Fig. 3. Distribución elemental en el catalizador V/Al, obtenida por SEM-EDX. (a) Micrografía del catalizador y mapeos por análisis elemental de (b) O, (c) Al y (d) V.

Tabla 1. Remoción total y producción a sulfonas en 60 min. de reacción a 60°C con V/AlS1.

	Proceso ODS		Proceso E4-O	
	Remoción (%)	Producción (%)	Remoción (%)	Producción (%)
DBT	98	87	99	97
4-MDBT	96	67	97	76
4,6-DMDBT	92	54	94	64

Tabla 2. Remoción total, Extracción y Producción a sulfonas a los 60 min. de reacción.

Catalizador	DBTs	Proceso ODS		Proceso EyO	
		Remoción (%)	Producción (%)	Extracción (%)	Producción *(%)
V/Ti	DBT	99	81	55	65
	4-MDBT	92	64	44	55
	4,6-DMDBT	82	45	33	47
V/Al	DBT	99	96	53	83
	4-MDBT	97	84	42	78
	4,6-DMDBT	93	66	33	71

* Con referencia a la cantidad de DBTs extraídos.

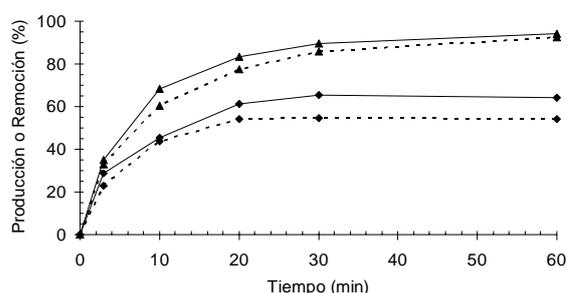


Fig. 4. (▲) Remoción total y (◆) Producción a sulfona del 4,6-DMDBT en función del tiempo de reacción. Proceso E4-O (línea continua). Proceso ODS (línea discontinua). Catalizador empleado V/AlS1 a 60°C.

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la extracción intensiva antes de la reacción de oxidación (E4-O) favorece la producción de sulfonas, y en menor grado la remoción total. El proceso E4-O presenta una ventaja sobre el ODS, lo cual sugiere que podría efectuarse primero la extracción, por un periodo largo en el que se alcance el equilibrio en la extracción, y después se continúe con la oxidación sin separar las fases.

3.2 Proceso de oxidación sólo en la fase disolvente (EyO)

Con el propósito de estudiar la importancia de la fase disolvente durante la reacción de oxidación, se llevó a cabo el proceso por pasos aislados: primero la extracción de los DBTs presentes en la fase diesel al disolvente, después la separación

de fases y finalmente, la oxidación de los DBTs extraídos en la fase disolvente. Por lo tanto, los valores de remoción total para el proceso EyO corresponden exclusivamente a la extracción física de los dibenzotiofénicos del diesel al disolvente, dada la separación de fases una vez realizada la extracción y antes de la reacción de oxidación de sólo los compuestos extraídos. Los resultados de esta experiencia se muestran en la Tabla 2 junto con los correspondientes de ODS.

Los valores de extracción obtenidos en el proceso EyO son menores a los resultados de remoción total logrados con los otros dos procesos (ODS y E4-O), en los cuales se encuentran las dos fases presentes. Durante la reacción con ambas fases presentes, dado que las moléculas de las sulfonas son más polares que sus precursoras (Otsuki y col., 2000; Te y col., 2001; Murata y col., 2004), éstas se encuentran preferentemente en el disolvente y como éstas participan en un esquema de reacción consecutivo, el equilibrio de extracción (primera etapa) se desplaza debido a la oxidación de los DBTs (segunda etapa), favoreciéndose la remoción total de los DBTs.

En el proceso EyO, la producción de sulfonas (Tabla 2) está referida a los DBTs extraídos al disolvente antes de iniciar la reacción de oxidación, para poder ser comparativos con los otros procesos. La producción de sulfonas de DBT y 4-MDBT son menores con respecto a los otros dos procesos, mientras que, la producción de

4,6-DMDBT es mayor en EyO que en E4-O y ODS. Esta diferencia puede ser atribuida a una mayor resistencia del 4,6-DMDBT a ser extraído. Debido a la menor polaridad de la molécula, ya que como Otsuki y col., (2000) reportan, los grupos alquilo aumentan su tamaño molecular, lo que a su vez disminuye su polaridad.

En este caso, la producción de sulfonas depende de la cantidad de DBTs extraídos del diesel al disolvente. Dado que los resultados anteriores corroboran la propuesta de Gómez y col. (2005) de que la ODS se realiza en dos pasos consecutivos: la extracción de los DBTs a la fase disolvente y posteriormente la oxidación, independientemente del catalizador usado.

El orden de reactividad de los compuestos dibenzotiofénicos es el mismo que en el proceso de HDS convencional: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, de acuerdo con resultados previos en ODS. Lo anterior es atribuido al papel que juegan los grupos metilos sustituidos. Los alquilsustituidos que requieren de condiciones severas para ser eliminados mediante HDS, son removidos en condiciones suaves usando la ODS, sin embargo, siguen siendo los compuestos más refractarios, en este sistema catalítico. Lo anterior se explica por el impedimento estérico producido por los grupos metilos del anillo bencénico, lo que impide que el complejo oxidante interactúe con el átomo de S de la molécula. Resultados semejantes han sido observados por otros autores, por ejemplo: Te y col. (2001).

Con respecto a los diferentes catalizadores (V/Ti, V/Al y V/AlS1) evaluados en el proceso ODS, a estas condiciones de estudio no se encuentra una diferencia significativa en el grado de remoción total (Tabla 1 y 2). El cual es de 98 a 99% para DBT, de 92 a 97% para 4-MDBT y de 92 a 94% de 4,6-DMDBT. A diferencia de la producción de sulfonas que es considerablemente afectada por el catalizador, donde no sólo depende del soporte utilizado (alúmina o titania) sino también del método de preparación

utilizado (dispersión térmica o impregnación de volumen de poros). El método de dispersión térmica favorece la actividad del catalizador, para V/Al con respecto a V/AlS1 la producción de DBT sulfona es de 96 contra 87%, de 84 contra 67% para 4-MDBT sulfona y de 66 contra 54% para 4,6-DMDBT sulfona.

Weckhuysen y col. (2003) establecen que si la temperatura de calcinación de los catalizadores de V soportados es mayor a 370°C (temperatura Tamman del V₂O₅), se presenta una alta movilidad del V₂O₅ y las especies predominantes de V serán las mismas independientemente del método de preparación y de los precursores utilizados, aunque sí puede influir sobre la formación de cristalitas de V₂O₅. En este caso, los resultados de DRX muestran la presencia de los cristalitas de V₂O₅ en los catalizadores, por lo que las diferencias de actividad sólo pueden ser atribuidas a la dispersión del V₂O₅.

Mientras que al comparar el efecto del soporte, V/Ti contra V/Al, la producción de sulfonas se favorece en el catalizador soportado en alúmina; de 81 a 96% para DBT, de 64 a 84% para 4-MDBT y de 45 a 66% para 4,6-DMDBT. Lo cual puede ser debido a las diferencias en las propiedades texturales de estos catalizadores y por lo tanto, de la dispersión del V₂O₅ sobre cada superficie. Aunque se buscaba tener una dispersión similar en ambos catalizadores, 17% de V₂O₅ en 175 m²/g de alúmina y 11% de V₂O₅ en 120 m²/g de titania, la pérdida de microporosidad en la titania por la deposición del V₂O₅ produjo un catalizador con sólo 37 m²/g, en comparación de los 168 m²/g de V/Al. Con lo cual la dispersión es considerablemente diferente, a pesar de que los resultados de DRX y SEM-EDX muestran una buena distribución del V₂O₅ en ambos catalizadores, pero la actividad en ODS de V/Al es considerablemente mayor a la del catalizador soportado en titania

3.3 Efecto del H₂O y el catalizador

La etapa de extracción dentro del proceso de ODS puede ser inhibida por la presencia de algún agente que tienda a cambiar la polaridad del disolvente (Reichardt C. 1990). Por lo que la remoción total puede ser afectada por un cambio en la polaridad del disolvente, debido a la presencia de agua, producto de la descomposición del oxidante o por una inhibición debida al carácter hidrofílico del catalizador.

Para discernir entre estos dos efectos se evaluó la remoción obtenida en ausencia de oxidante y catalizador. Se seleccionó butirolactona (BuL) como disolvente de extracción, dado que los compuestos dibenzotiofénicos (DBTs) son más solubles en este disolvente que en acetonitrilo (Ramírez y col., 2004, Gomez y col., 2005). Los resultados se muestran en la Fig. 5, donde la extracción alcanza un máximo en los primeros 5 minutos y posteriormente, se ve inhibida conforme se incrementa la cantidad de agua en el sistema. Esto se atribuye a que los DBTs no son solubles en agua y muy solubles en BuL. También se observa que el catalizador (que se agrega a los 30 min.) tiene un mínimo efecto promotor de la extracción, debido posiblemente a un aumento en la polaridad del medio por la presencia de especies de vanadio (Reichardt C., 1990).

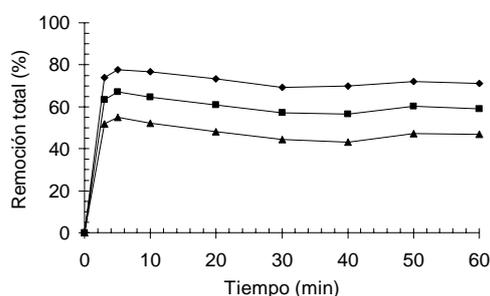


Fig. 5. Remoción total de compuestos azufrados (Prueba D). Con adición de H₂O a 0, 5, 10 y 20 min. El catalizador (V/Al) se adicionó en el minuto 30. (◆) DBT, (■) 4-MDBT y (▲) 4,6-DMDBT.

En estas condiciones no hay producción de sulfonas, debido a la ausencia de agente oxidante, por lo que el efecto del agua puede ser atribuido a una inhibición de la extracción de los DBTs a pesar de usarse BuL, que es mejor disolvente de extracción que el acetonitrilo.

3.4 Efecto del H₂O₂ y el catalizador.

Con el propósito de evaluar; si el H₂O₂ provoca un efecto inhibitor similar al del agua y el papel del catalizador en el proceso, se realizó la Prueba E descrita en la Sección 2.2. Los resultados de esta prueba se presentan en la Fig. 6. Donde se observa que en la primera parte del experimento (t < 30 min.) se logra una mínima oxidación de los DBTs. Por ejemplo, la formación de la DBT sulfona sólo alcanza un 5%. Aunque la producción de sulfonas es ligeramente creciente, se puede observar que la remoción disminuye apreciablemente, lo cual es debido a la presencia de H₂O (sección 3.3) que disminuye la extracción física de los DBTs y por lo tanto, la remoción total. En el momento de añadir el catalizador (30 min.), la rapidez de oxidación se incrementa notablemente y por consecuencia la remoción se favorece. Aunque el aumento en remoción no es equivalente al incremento en la producción de sulfonas. Para el 4,6-DMDBT la producción aumenta aproximadamente en 22 % y la remoción en 34 % para alcanzar un total del 80%. Mientras que para el DBT la producción de sulfonas se incrementa en 44 %, pero la remoción en sólo un 22 % para alcanzar un total del 94%. Esta diferencia puede ser explicada por la alta reactividad del DBT y su cercanía al equilibrio, donde el DBT ya no puede incrementar considerablemente su remoción (aumentó del 72 al 94%), mientras que para el 4,6-DMDBT el margen es mayor, dado que aumentó la remoción del 4,6-DMDBT al 80%.

La Fig. 7 representa la concentración de H₂O₂ durante esta prueba (E). Antes de la adición del catalizador (t < 30 min) el H₂O₂

presenta una baja descomposición y su concentración aumenta, debido a las adiciones sucesivas, pero en presencia del catalizador se consume rápidamente. Por lo que la descomposición del oxidante por acción del catalizador, es esencial para la generación de especies oxidantes y de esta forma lograr la oxidación de los compuestos organoazufrados.

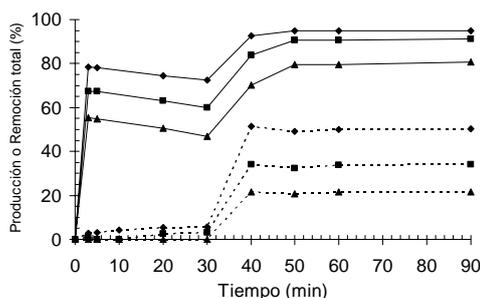


Fig. 6. Remoción total (línea continua) y producción de sulfonas (línea punteada) de la Prueba E. Adición de H_2O_2 a los 0, 5, 10 y 20 min. El catalizador (V/Al) se agregó en el minuto 30. (◆) DBT, (■) 4-MDBT y (▲) 4,6-DMDBT.

Conclusiones

Siendo la ODS una alternativa para alcanzar bajos niveles de S en el diesel al llevarse a cabo posteriormente al proceso de HDS convencional, es importante el conocimiento en detalle de cada una de sus etapas. Cuando se lleva a cabo la ODS separando las fases de diesel y disolvente (Proceso de extracción y oxidación, EyO), se obtiene una disminución en la actividad de los compuestos organoazufrados, respecto a las pruebas en las que no hay separación de fases (ODS, E4-O), debido a que éste es un proceso consecutivo donde la extracción y por lo tanto la remoción total son favorecidas por la oxidación de los compuestos organoazufrados.

La extracción intensiva de los compuestos organoazufrados, para su posterior oxidación (E4-O) favorece la formación de sulfonas en comparación al proceso ODS, demostrando la importancia del paso de extracción en el proceso.

De los factores que afectan el proceso de extracción, la presencia de agua es el factor predominante. El agua tiende a cambiar la polaridad del disolvente, lo cual inhibe la extracción de los compuestos organoazufrados y por ende la oxidación de los mismos.

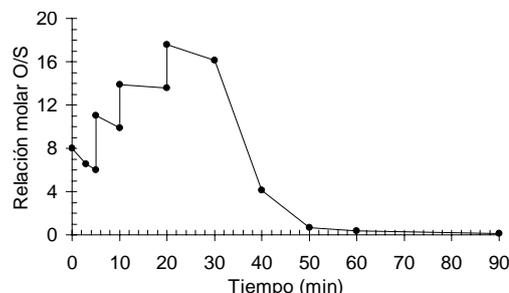


Fig. 7. Descomposición del H_2O_2 . El catalizador (V/Al) se adicionó a los 30 minutos. Adición de H_2O_2 en 0, 5, 10 y 20 min. La relación molar estequiométrica es O/S = 2.

Agradecimientos

Los autores agradecemos a R. Cuevas, I. Puente y C. Salcedo por la asistencia técnica, y a DGAPA-UNAM (IN-100406) y CONACYT por el apoyo financiero.

Referencias

- Babich, I. V. y Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 607-631.
- Bañares, M. A. y Khatib, S. J. (2004). Structure-activity relationships in alumina-supported molybdena-vanadia catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today* 96, 251-257.
- Bulushev, D. A., Kiwi-Minsker, L. y Renken, A. (2000). Vanadia/titania catalysts for gas phase partial toluene oxidation Spectroscopic characterization and transient kinetics study. *Catalysis Today* 57, 231-239.

- Cedeño-Caero, L., Hernández, E., Pedraza, F. y Murrieta, F. (2005). Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts, Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today* 107-108, 564-569.
- Cedeño-Caero, L., Martínez-Abarca, E. Gomez-Diaz, M. y Pedraza-Archila F. (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. Catalizadores de cobre soportados. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 231-242.
- Dai, H., Bell, A. T. y Iglesia, E. (2004). Effects of molybdena on the catalytic properties of vanadia domains supported on alumina for oxidation dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis* 221, 491-499.
- EPA: Environmental Protection Agency. (2000). Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements. United States, December.
- Gomez-Bernal, H. y Cedeño-Caero L. (2005). Solvent Effects During Oxidation-Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds From Fuels. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, A28. www.bepress.com/ijcre/vol3/A28.
- Marcus, Y. (1998). *The Properties of Solvents*. Wiley Series in Solution Chemistry, Vol. 4.
- 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.
- NOM-086-SEMARNAT-2003, Norma Oficial Mexicana Contaminación atmosférica-especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
- 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.
- Ramírez-Verduzco, L. F. Torres-García, E. Gómez-Quintana, R. Gonzalez-Peña, V. y Murrieta-Guevara, F. (2004). Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. *Catalysis Today* 98, 289-294.
- Reichardt, C. (1990) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH, Weinheim.
- 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.
- Smith, M. B. (1994). *Organic Synthesis*. McGraw-Hill Inc.
- 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.
- Weckhuysen, B. y Keller, D. (2003). Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 78, 25-46.