

Oxidación de la molécula modelo dibenzotiofeno catalizada por nanomateriales de óxidos
metálicos

Diego Armando Martínez Fúquene y Yang-ly Carolina Olmos Chin

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingenieros Químicos

Director

Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctorado, Electroquímica Ciencia y Tecnología

Codirector

Donaldo Fabio Mercado Castro

Postdoctorado Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios por darme las habilidades y permitirme llegar a esta meta en mi vida.

A mi madre por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, pues sin su ayuda no lo hubiera logrado.

A mi hermana, abuela y tías por su apoyo, consejos y palabras de aliento siempre.

A mi abuelo Miguel que desde el cielo me ilumina para seguir adelante con mis proyectos.

A mi novio por estar siempre apoyándome, alentándome a seguir adelante y queriendo que cumpla mis metas.

Yang-ly

Este trabajo es dedicado en primer lugar a Dios, quién en su sabiduría me permitió elegir la Ingeniería Química como profesión.

A mis padres, por el gran esfuerzo realizado para poder culminar con éxito esta carrera.

A mí mismo, por el esfuerzo y sacrificio en días que parecían interminables, ni aún cuando las dificultades impidieron dejar de creer en mí.

Diego Martínez

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por permitirme culminar esta meta y ser miembro de esta institución.

A mi directora y codirector de trabajo de grado por su acompañamiento en el desarrollo del proyecto, consejos y recomendaciones.

A cada uno de los docentes por su orientación y aporte de sus conocimientos a mi formación como ingeniera química.

A mi compañero Diego Martínez por su apoyo, acompañamiento y dedicación en todo este proceso.

A mi familia por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar en mí y en mis expectativas.

A mis amigos y compañeros de estudio que estuvieron a mi lado durante todo este proceso en los momentos buenos y malos, dándome su voz de aliento y aportándome en mi formación personal y profesional.

Yang-ly

Agradezco a Dios por la oportunidad de vivir y conocer lo bonito de la ingeniería Química.

A mis padres, que siempre dieron la batalla ante las adversidades y se sacrificaron hasta los límites para sentirse orgullosos de su único hijo.

A mi familia, que aportó siempre con sus palabras de ánimo y reconocimiento, por sus aportes materiales y económicos que fueron de gran ayuda en momentos de adversidad.

A Yang-ly por su compromiso, dedicación y su amistad, que fue lo más importante que me dejó este trabajo realizado con ella.

A la universidad Industrial de Santander que además de permitir que perteneciera a tan honrosa institución, me dejó gratos recuerdos y maravillosas personas que más que amigos, son una segunda familia.

Al Socorro Santander y su gente, que me acogieron en mi primera etapa como universitario, dejando en mí los mejores recuerdos de adolescencia.

A Donaldo Fabio Mercado, por su ayuda y seguimiento constante de este proyecto, sus consejos y recomendaciones, permitieron dar como resultado este trabajo.

Diego Martínez

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos específicos	15
2. Cuerpo del trabajo.....	16
2.1 Marco Referencial.....	16
2.1.1.1 Estado del Arte.....	17
2.1.2 Método	19
2.1.2.1 Agentes oxidantes	19
2.1.2.2 Óxidos metálicos.....	19
2.1.2.3 Montaje experimental	19
2.1.3 Diagrama de flujo secuencia metodológica	20
2.2 Resultados	21
2.2.1 Composición del crudo	21
2.2.2 Agentes oxidantes	24
2.2.3 Nanocatalizadores de óxidos metálicos	36
2.2.4 Montaje experimental	40

2.2.5 Discusión.....	47
3.Conclusiones.....	48
4. Recomendaciones	48
Referencias bibliográficas.....	49

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Densidad electrónica y constante de velocidad k de bt y sus alquil derivados	29
Tabla 2. Comparación de algunos agentes oxidantes	31
Tabla 3. Comparación de catalizadores soportados	39
Tabla 4. Datos y condiciones de la reacción	41
Tabla 6. Porosidades de referencia y calculada	43
Tabla 7. Cantidades necesarias para llevar a cabo la reacción.....	44
Tabla 8. Costo de materiales	44
Tabla 9. Datos del catalizador.....	45
Tabla 10. Datos diseño del reactor.....	46

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Proceso de combustión in situ	12
Figura 2. Diagrama de flujo.....	20
Figura 3 Principales compuestos presentes en el petróleo.....	21
Figura. 4 Compuestos polares presentes en crudos pesados.....	22
Figura 5. Estructura química del dibenzotiofeno (dbt). 4-metil-dibenzotiofeno (4-mdbt) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-dmdbt).....	23
Figura 6. Proceso que sigue la oxidación del dbt en dos fases	30
Figura 7. Mecanismo que sigue la reacción de (dbt's) con hidroperóxido de cumeno	36

Resumen

Título: Oxidación de la molécula modelo dibenzotiofeno catalizada por nanomateriales de óxidos metálicos*

Autor: diego armando martínez fuquene, yang-ly carolina olmos chin**

Palabras Clave: oxidación catalítica, agente oxidante, hidroperóxido de cumeno, óxidos metálicos, catalizadores, condiciones de oxidación

Descripción: La oxidación de crudo pesado para optimizar la combustión in situ a través de catálisis heterogénea, busca información que permita describir las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso partiendo de una molécula representativa del crudo pesado. El dibenzotiofeno (dbt), tiene afinidad a la oxidación en condiciones suaves de operación con agentes oxidantes de diferente naturaleza, siendo el H_2O_2 el más usado en sistemas bifásicos, donde la transferencia de masa delimita la velocidad de la reacción, lo cual se evita empleando un oxidante soluble en fase oleosa, como el hidroperóxido de cumeno. Este oxidante es prometedor por su facilidad de oxidación en diferentes condiciones, generando en cada una de estas, un aporte significativo en la producción de sulfonas (producto de la oxidación) empleando catalizadores de óxidos metálicos como el MoO_3 soportado en Al_2O_3 . La literatura reporta las condiciones de operación más favorables, estableciéndolas en presión atmosférica, $75^\circ C$ y una relación molar de oxidante/cantidad de azufre de 25, para llevar a cabo la oxidación en 60 min, en un reactor de lecho catalítico. Este reactor se ha reportado como el adecuado para reacciones de oxidación con oxidantes oleo solubles. Las cantidades requeridas para la reacción se calculan a través de la estequiometría de la reacción y con ellas se estima el costo de la reacción en un reactor de 500 ml.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda. Doctorado, Electroquímica Ciencia y Tecnología. Codirector: Donaldo Fabio Mercado Castro. Postdoctorado Ingeniería Química.

Abstract

Title: Oxidation of the dibenzothiophene model molecule catalyzed by metal oxide nanomaterials*

Author: diego armando martínez fuquene, yang-ly carolina olmos chin**

Key Words: catalytic oxidation, oxidizing agent, cumene hydroperoxide, metal oxides, catalysts, oxidation conditions

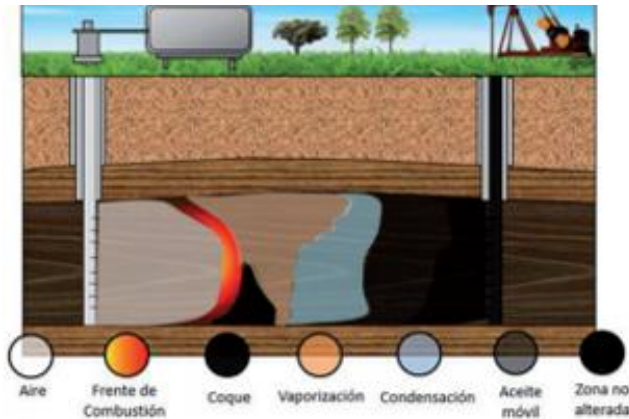
Description: The oxidation of heavy crude oil to optimize combustion in situ through heterogeneous catalysis, seeks information that allows describing the best conditions to carry out the process starting from a representative molecule of heavy crude oil. Dibenzothiophene (DBT), has an affinity to oxidation under mild operating conditions with oxidizing agents of different nature, being H₂O₂ the most used in biphasic systems, where mass transfer limits the speed of the reaction, which is avoided by using an oil-phase soluble oxidant, such as cumene hydroperoxide. This oxidant is promising due to its ease of oxidation under different conditions, generating in each one of these a significant contribution to the production of sulfones (oxidation product) using metal oxide catalysts such as MoO₃ supported on Al₂O₃. The literature reports the most favorable operating conditions, establishing them at atmospheric pressure, 75 ° C and a molar ratio of oxidant / amount of sulfur of 25, to carry out the oxidation in 60 min, in a catalytic bed reactor. This reactor has been reported as suitable for oxidation reactions with oil-soluble oxidants. The quantities required for the reaction are calculated through the stoichiometry of the reaction and with them the cost of the reaction in a 500 ml reactor is estimated.

* Degree Work

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda. Ph.D., Electrochemistry Science and Technology. Co-director: Donaldo Fabio Mercado Castro. Postdoc chemical engineering.

Introducción

La dependencia energética ha desabastecido las reservas de crudo, tan solo en Colombia se estima que estas se agoten en 6.3 años (ministerio de minas y energía, 2020) según la agencia nacional de hidrocarburos (anh), por lo que el gobierno nacional busca alternativas para aumentar las reservas mediante la recuperación de campos existentes (gutiérrez, 2020), de los cuales 60% son de crudo pesado (agencia de noticias un, 2020), y es que recuperar ese tipo de crudo resulta fundamental para la economía. Tan solo en el 2020, la exportación de petróleo fue del 23% de la producción total del país y el 3% del pib (world energy trade, 2020). Las alternativas se centran en el recobro mejorado, puesto que en colombia, este factor ronda el 15%, mientras a nivel mundial oscila entre el 20-25% (guía del gas, 2019). Los procesos de recobro mejorado o terciario, son una serie de transformaciones fisicoquímicas empleadas cuando el crudo no puede ser extraído en etapas anteriores (recobro secundario o primario) (de ferrer, 2001), con el objetivo de encontrar condiciones más favorables y facilitar la fluidez el yacimiento hacia la superficie mediante adición de calor y/o fluidos, transferencia de masa y cambio en las propiedades del crudo. Generalmente, estos procesos se clasifican en térmicos, químicos, miscibles y otros (garcía ribero & aguillon duarte, 2004). La combustión en sitio o *in situ* (cis) destaca en los métodos térmicos, es una de las técnicas más eficientes y prometedoras para crudos pesados, (ramirez et al., 2013). Algunos autores la consideran una técnica que se basa en la disminución de la viscosidad del crudo a fin de aumentar su producción (garzon & mu, 2011), sin embargo, consiste en una serie de reacciones de oxidación que se dan por el contacto del petróleo con oxígeno inyectado al pozo a bajas

Figura 1*Proceso de combustión in situ*

temperaturas lto (por sus siglas en inglés), las cuales incrementan la temperatura del crudo iniciando paulatinamente la ignición de éste, que con el paso del tiempo y la inyección continua de oxígeno forman reacciones de pirólisis y craqueo, fraccionando el crudo a gas, líquido y sólido, permitiendo que las fracciones livianas se desplacen hacia el crudo inalterado y ayuden su movilización al pozo productor (figura 1). El sólido formado, “coque” junto con el oxígeno suministrado forma otro tipo de oxidaciones a altas temperaturas hto (por sus siglas en inglés), a más de 350°C, formando una combustión o lo que se denomina “frente de combustión”, este permite disminuir la viscosidad del crudo cercano a él y con la generación de agua y CO₂ se moviliza el crudo inalterado hacia la superficie (garzon & mu, 2011), aumentando así la capacidad de producción del pozo (cavano et al., 2016).

El proceso busca evitar el predominio de las lto, ya que generan fracciones más pesadas como el betún y aumento en la viscosidad, (sequera et al., 2010), por lo que su control es importante para llegar rápidamente al frente de combustión (garzon & mu, 2011). Dada la necesidad de optimizar las lto presentes en la cis, es necesario realizar una revisión bibliográfica de modelos cinéticos y mecanismos de oxidación, para determinar un buen modelo representativo, a través de ciencias como catálisis, la cual mediante catalizadores, permite disminuir la energía de activación de la reacción, y así reducir el tiempo de la oxidación, sin participar en ella (campos rosario, 2013). Este campo se ha venido trabajando con la nanotecnología, alternativa que promete satisfacer las demandas mundiales de energía y ha abierto la posibilidad de aumentar la vida útil

de los recursos naturales a través de nanomateriales adsorbentes, nano fluidos, nano catalizadores, recubrimientos para equipos, etc.(correa cortes, s/f; cruz santiago, 2013), para el mejoramiento *in situ* del crudo pesado a través de procesos de oxidación y pirólisis (cortes correa, 2013). En la nanotecnología es fundamental el tamaño de las partículas, y se conoce que el diámetro de poros en un yacimiento está en el orden del micrómetro, por lo que se requiere un menor tamaño para una actividad catalítica a través de ellos. En el orden nanométrico se logra aumentar el área de contacto para los reactivos, ofreciendo un mejor rendimiento en procesos catalíticos (cruz santiago, 2013). La oxidación catalítica de crudo pesado es un proceso complejo, por lo que un buen comienzo sería estudiar moléculas orgánicas presentes en el crudo pesado, para investigar catalizadores y agentes oxidantes, variando condiciones de reacción, y otros factores que intervienen en el proceso. La oxidación catalítica de compuestos orgánicos se puede dar por tres mecanismos; autooxidación de radicales libres, oxidación de sustratos coordinados a un ion metálico y por transferencia de oxígeno (sheldon, 1995). Esta última emplea sustratos orgánicos y agentes dadores de oxígeno a través de intermedios oxo metálicos o peroxo metálicos con materiales de óxidos metálicos por sus propiedades oxido-reductoras, coordinación de átomos y el estado de oxidación en la superficie del catalizador (sheldon, 1995). El uso de catalizadores implica conocer la cinética de la reacción, condiciones de reacción, interacción del catalizador y reactivo, generación de productos intermedios y finales, energía de activación y tipo de agente oxidante (mettler toledo, s/f). Determinar este conjunto de propiedades es fundamental, y a través del estado del arte se busca plantear, ¿Cuáles son las condiciones de operación más favorables, para la oxidación catalítica de moléculas modelo de crudo como el dbt, utilizando nanomateriales de óxidos metálicos?, para dar solución a esta pregunta, se selecciona una molécula representativa de las fracciones pesadas del crudo, que sea afín a la oxidación como el dibenzotiofeno (dbt) y sus

alquil derivados, los cuales hacen parte de la familia de asfaltenos, composición principal de los crudos pesados (almanza ortiz & pulido briceño, 2009). En base a la molécula seleccionada, se busca un agente oxidante, es decir el que va a oxidar el dbt, consultando en la literatura los más adecuados según sus ventajas y desventajas, siendo los hidroperóxidos orgánicos, los más empleados para evitar sistemas de dos fases, sin embargo, su manipulación y almacenamiento representa riesgos por su inestabilidad térmica, pero, consigue altas tasas de conversión en la reacción. Para la oxidación de moléculas orgánicas azufradas, es común encontrar óxidos de metales como el hierro, molibdeno, níquel, vanadio, soportados en alúmina, sílice y calcio. Su uso se delimita con la elección del oxidante, como el hidroperóxido de cumeno, el cual presenta mejores resultados con catalizadores de óxido de molibdeno soportado en alúmina.

Para este tipo de reacciones, se recomiendan reactores catalíticos de lecho fijo, por lo que encontrar las condiciones de operación más favorables, resulta fundamental para el diseño de un proceso de oxidación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Establecer el estado del arte en la oxidación de la molécula dibenzotiofeno, catalizada por nanomateriales de óxidos metálicos para el diseño de un reactor de lecho fijo en un montaje experimental.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar el efecto de agentes oxidantes para la oxidación de moléculas presentes en el crudo pesado a partir de una revisión bibliográfica
- Comparar en la literatura los óxidos metálicos empleados como catalizadores para la oxidación de dbt
- Proponer un reactor para llevar a cabo el montaje experimental de la oxidación con la información recolectada, bajo las mejores condiciones

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Marco Referencial

Para determinar si los crudos son pesados, se emplean medidas como los °api, estos comparan la densidad del crudo con el agua a temperaturas iguales, su clasificación va de 22.3-10 °api y extrapesados con valores inferiores a 10 (c. kopper, e. decoster, á. g. guzmán.,2003) los términos viscoso y pesado se usan de manera indistinta para describir crudos pesados, pues entre más pesado más viscoso será, debido a la baja relación carbono-hidrógeno, alto contenido de asfáltenos, azufre, nitrógeno y metales pesados; Entre más viscoso el crudo, mayor dificultad para su extracción por métodos tradicionales, por lo que se emplean técnicas de recuperación terciaria. La viscosidad de un fluido puede reducirse variando la temperatura, como el caso del Bitumen, la mezcla de hidrocarburos más pesados del crudo (h. alboudwarej, j. felix, s. taylor, r. badry.,2006) esta característica es fundamental para emplear cis, usada para reducir la viscosidad del crudo pesado inyectando aire comprimido desde la superficie, hacia el yacimiento, con el fin de generar reacciones químicas que se dan por contacto de oxígeno con componentes del crudo. Las primeras reacciones que se presentan son de oxidación a baja temperatura lto (low temperature oxidation, por sus siglas en inglés), estas incrementan la temperatura del crudo por ser exotérmicas, luego se dan reacciones endotérmicas de pirólisis por el aumento de la temperatura, estas separan los componentes del crudo en livianos (gases), intermedios (líquidos) y pesados (sólidos), permitiendo que fluyan los gases y líquidos hacia el pozo productor, a medida que incrementa el oxígeno en el pozo y se genera la parte pesada (coque), se produce otro tipo de oxidación a altas temperaturas hto (high temperature oxidation, según sus siglas en inglés), reacciones de combustión, produciendo agua y CO₂, y mientras sigue aumentando la cantidad de oxígeno en el pozo, este

reacciona con el coque dando lugar a un frente de combustión, que genera temperaturas de hasta 650 °C o más, estas permiten disminuir la viscosidad del crudo más cercanas al frente.

El tener un control de la temperatura de las lto y poder llegar de manera rápida para generar el frente de combustión y mantenerlo estable, son el principal objetivo de desarrollo en la cis, esto se ajusta variando factores como cantidad de aire suministrado, presión de trabajo, tipo de roca en el pozo y eficiencia de la reacción (f. yatte y s. muñoz.,2010) La eficiencia de una reacción depende del manejo que se les dé y el tipo de reacción, como en este caso reacciones de oxidación.

Las reacciones de oxidación son aquellas donde un metal o no metal cede electrones aumentando así su número de oxidación y su reacción contraria, se conoce como reducción, la especie química acepta electrones. La sustancia que cede electrones se conoce como oxidante, mientras que al que recibe se le conoce como reductor.

La oxidación catalítica emplea catalizadores homogéneos y heterogéneos, los primeros han sido utilizados para eliminar problemas de transferencia de masa, sin embargo, su desventaja es la dificultad para la separación y recuperación, razón por la cual los catalizadores heterogéneos son los más adecuados en este tipo de procesos. Este tipo de catalizadores presentan mayor repercusión económica por presentar características de selectividad, actividad, durabilidad, fácil recuperación y separación que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperaturas muy diversas.

2.1.1 Estado del Arte

El petróleo, sus componentes y derivados, han sido estudiados desde que se conoce su potencial energético, pues la dependencia de esta fuente de hidrocarburos, lo ha convertido en blanco de análisis, en busca de obtener mayor beneficio de los que ya provee. En la actualidad, se han encontrado diversos estudios enfocados en procesos alternativos o complementarios a la hidrodesulfuración (hds), proceso que busca eliminar el azufre en los combustibles, pero dada su

ineficiencia para eliminar compuestos como el dibenzotiofeno por sus propiedades refractarias, se han buscado alternativas en procesos de oxidación de moléculas órgano azufradas, por lo que en los últimos años se han reportado muchos estudios en este campo específico de la ciencia. La recopilación de trabajos y estudios realizados, tienen el propósito de construir esta investigación, como el estudio de la oxidación de dbt elaborado por I. alvarez-amparán m. a., rodríguez-gomeztagle j, en el que emplearon catalizadores de $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ bajo diferentes condiciones, variando el pH de la solución imprégnante del catalizador, la cantidad de MoO_3 en el soporte, el método de impregnación del soporte (bohemia o Al_2O_3) y las condiciones de calcinación. Evaluando la actividad en el proceso de desulfuración oxidativa (ods) de un diesel modelo. La actividad catalítica fue discutida en términos de los productos de oxidación de los compuestos de azufre (sulfuros) y de la disminución de las especies de Mo. Los resultados mostraron que la actividad catalítica se incrementa cuando la impregnación de la alúmina se realiza por medio de la técnica de volumen de poros utilizando una solución imprégnate de $\text{pH} = 2$ y calcinando el catalizador a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera con flujo continuo de oxígeno, estas condiciones de preparación permitieron disminuir el contenido de azufre a menos de 10 ppm en una mezcla modelo compuestos de azufre refractarios (dbt, 4-mdbt y 4,6-dmdbt) (alvarez-amparán m. a., rodríguez-gomeztagle j., 2015).

Los autores n. d'alessandro, l. tonucci, m. bonetti, m. di deo, m. bressan, y a. morvillo. encontraron un sistema catalítico de metal-sulfatocianinas y peróxido de hidrógeno como oxidantes a temperatura ambiente en un disolvente mixto acetonitrilo-agua, y se evidenció formación de dióxido de carbono, ácido oxálico y benzoico. El aumento de temperatura tuvo poco efecto sobre las velocidades de reacción y condujo a una disminución del oxidante, la reducción

de concentración del catalizador resultó en una desactivación de los catalizadores (d'alessandro et al., 2003).

En los estudios descritos anteriormente, se evidencia la importancia del efecto de la temperatura sobre la oxidación, óxidos metálicos que pueden ser soportados, métodos de preparación del catalizador, disolventes y agentes oxidantes.

2.1.2 Método

2.1.2.1 Agentes oxidantes. Consultar las moléculas presentes el crudo pesado.

- Indagar en artículos científicos, libros, tesis etc., información sobre los agentes oxidantes que se emplean en la oxidación de moléculas que están presentes en el crudo.
- Comparar los agentes oxidantes encontrados teniendo en cuenta factores como temperatura, características, costos, impacto ambiental
- Determinar el agente oxidante más adecuado para la reacción de oxidación.

2.1.2.2 Óxidos metálicos. Investigar en la literatura óxidos metálicos empleados como catalizadores en oxidación del dibenzotiofeno

- Analizar los óxidos metálicos encontrados, considerando factores como rendimiento con el reactivo, condiciones de operación (temperatura, cantidades, presión, conversión, selectividad), costos e impacto ambiental
- Establecer el óxido metálico apropiado para la oxidación

2.1.2.3 Montaje experimental. Describir las condiciones (temperatura, cantidades, presión) adecuadas para la oxidación.

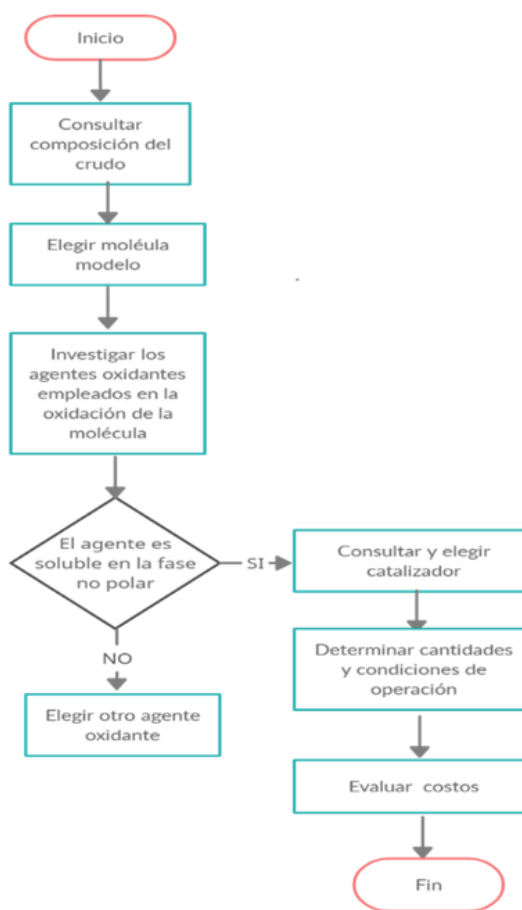
- Diseñar un reactor que se adapte a las condiciones encontradas para llevar a cabo la reacción de oxidación con el catalizador
- Establecer los costos de la reacción de oxidación

2.1.3 Diagrama de flujo secuencia metodológica.

La secuencia de los pasos descritos anteriormente en la metodología se resume en la figura 2, a través de un diagrama de flujo, en el cual se evidencia de manera breve cada paso.

Figura 2

Diagrama de Flujo

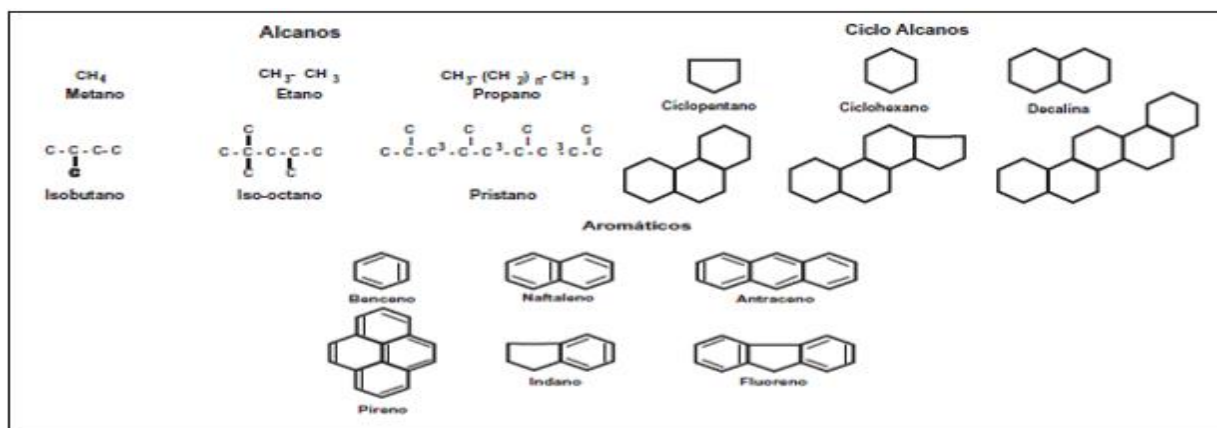


2.2 Resultados

2.2.1 Composición del crudo

El petróleo, es una mezcla de hidrocarburos y otros compuestos en menor cantidad, determinar su composición química de manera precisa es casi imposible, pues varía por factores como ubicación del yacimiento, madurez del pozo y condiciones geográficas, cada yacimiento contiene cierto tipo de crudo único (cogollo herrera, 2015), con características semejantes a los otros. De manera general, se conoce que está compuesto por carbono e hidrógeno en mayor cantidad, también de elementos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como vanadio, níquel, hierro, cobre y aluminio (caro pardá, 2006). Los hidrocarburos presentes son compuestos saturados de cadena lineal (alcanos), acíclicos (cicloalcanos) y aromáticos. En la figura 3 aparecen los principales hidrocarburos del petróleo. Su composición general varía de acuerdo con una de las propiedades más importantes para determinar su valor, y es cuán liviano o pesado puede ser según su gravedad API por sus siglas en inglés (american petroleum institute). esta mide la densidad del crudo comparándola con el agua a temperaturas iguales y varía desde un carácter volátil hasta extrapesado. La legislación colombiana determina que menos de 15°api son crudos pesados (ministerio de minas y energía, 2017). estos, se componen por estructuras complejas de alto peso molecular, algunos son constituyentes polares como compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados, porfirinas, asfaltenos y metales pesados, dificultando su transporte en el medio poroso y sistemas de producción del yacimiento.

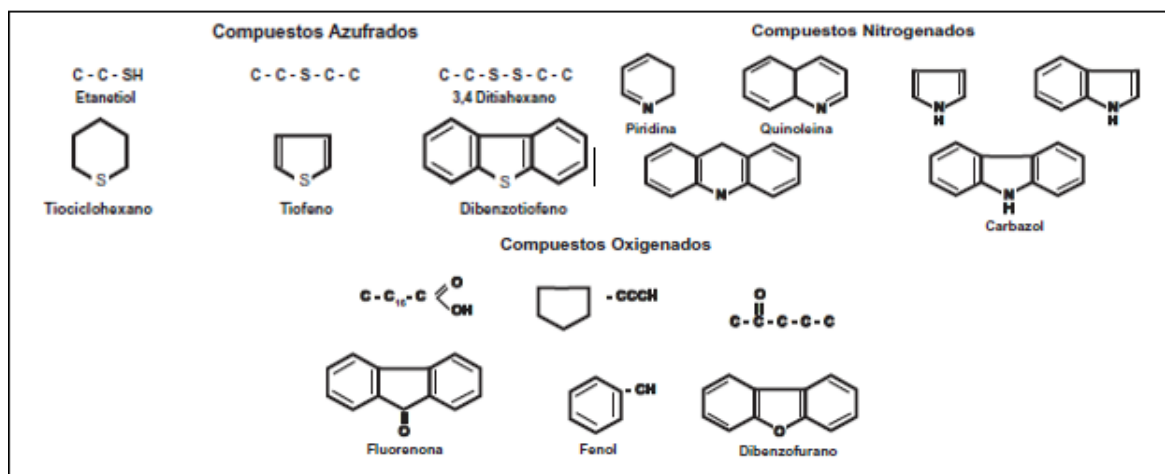
Figura 3

Principales compuestos presentes en el petróleo

La caracterización de crudos pesados emplea técnicas que clasifican los compuestos presentes en él, puesto que algunas moléculas no logran ser identificadas a plenitud. Las técnicas más comunes son la pna (parafinas, naftenos y aromáticos) o la sara (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), siendo esta última la más empleada para crudos pesados por la cantidad de compuestos con alto punto de ebullición. También se puede clasificar de acuerdo con las cantidades relativas de hidrocarburos presentes en él, a esto se le conoce como “base”, pueden ser bases principales o mixtas. Base principal existen tres, parafínica, nafténica y aromática. Así como de base mixta, parafínica-nafténica, nafténica-aromática, parafínico-nafténico-aromática. El crudo pesado puede ser de base nafténica, aromática y mixta. Los de base nafténica presentan hidrocarburos ciclo-parafínico en cantidades superiores al 75% y en los de base aromática su contenido de benceno supera el 50% (cristancho velasco & hoyos román, 2008). Algunos compuestos presentes en crudos pesados se representan en la figura 4.

Figura 4

Compuestos polares presentes en crudos pesados



Entre los compuestos destacados del crudo pesado están los azufrados, ya que después del carbono e hidrógeno, el azufre, es el elemento más abundante (javadli & de klerk, 2012). Los compuestos orgánicos azufrados del crudo, son los más estudiados por sus efectos nocivos al ambiente, por la producción de SO_x principales agentes de la lluvia ácida (ideam, 2014), por lo que las refinerías reducen los niveles de azufre según la normatividad de cada país. En Colombia a partir del 2025 el contenido de azufre debe ser <10 ppm según el ministerio de minas y energía (norma nacional de calidad de combustibles diésel y biodiesel, 2018). El llegar hasta niveles tan reducidos de azufre a través técnicas como (hds), es todo un desafío, y buscando mejoras en el proceso se encontró que los compuestos refractarios como el dibenzotiofeno (dbt) y sus alquil derivados 4-dmdbt, 4,6-dmdbt. (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014) (dbt's) el dbt y sus alquil derivados (dbt's), son los más reactivos en procesos de oxidación.

Figura 5

Estructura química del Dibenzotiofeno (DBT). 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)



los procesos de oxidación de moléculas azufradas, tienen la ventaja de oxidar moléculas como (dbt's) a condiciones suaves de operación (presión atmosférica y temperaturas inferiores a 100°C) (campos et al., 2014). En ellos se llevan a cabo dos operaciones, la oxidación del heteroátomo y la eliminación de productos oxidados que luego son extraídos mediante un solvente. La oxidación del dbt se ha realizado por autooxidación, oxidación química, catalítica, ultrasonido y fotoquímica. Los mejores resultados han sido con oxidación catalítica, pues, evitan aumentar la viscosidad del crudo por la adición de radicales libres, acortan los tiempos de reacción y aceleran los procesos de descomposición de oxidantes como hidroperóxidos orgánicos. Su inconveniente está en la recuperación del catalizador por la naturaleza de las moléculas orgánicas, de altas viscosidades y fase oleosa (cristancho velasco & hoyos román, 2008).

2.2.2 Agentes oxidantes

En una reacción de oxidación debe existir además del reactivo una especie oxidante, la cual se encarga de ceder electrones y oxidar la otra. Estudios han revelado que la elección del agente oxidante determina el tipo de proceso que se debe llevar a cabo, por su solubilidad. En catálisis heterogénea, el transporte de reactantes hacia la superficie del sólido puede verse limitado por la solubilidad del agente oxidante y el reactivo, haciendo su elección fundamental. En la oxidación del dbt en fase líquida, los agentes oxidantes más usados son hidroperóxidos orgánicos, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y perácidos orgánicos, e incluso, nuevos estudios emplean aire, ozono (O₃),

oxígeno (O_2) y algunas sales de metales entre otros (campos-Martin et al., 2010; NANFANG et al., 2014). Estos procesos pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo. Los oxidantes más estudiados en catálisis heterogénea, son H_2O_2 para la fase polar y peróxidos orgánicos como hidroperóxido de ter-butilo (tbhp) para la fase apolar (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014).

La elección del agente oxidante debe tener en cuenta factores como rendimiento, conversión, condiciones de reacción, oxígeno activo, poder, costo, efectos nocivos al medio ambiente y disponibilidad, para obtener una alta tasa de oxidación en tiempos cortos. El aire es un oxidante poco empleado, sin embargo, se ha podido demostrar que funciona bien, como en el caso expuesto por zhang. j, junpan li, tengjie ren, yanhui hu, jingjing je, dishun zhao en el 2014 (Juan Zhang et al., 2010), en este se empleó un catalizador de ftalocianina de Cobalto con líquidos iónicos a presión y temperatura ambiente durante 120 minutos, se demostró que el flujo máximo de aire debe ser de 50-100 ml/min ya que por encima de 100 el oxígeno se disuelve en el líquido y escapa antes de la reacción, se informó que es buen oxidante con un catalizador de alta actividad (Juan Zhang et al., 2010). Se han publicado procesos fotocatalíticos con Ti-MCM-41 modificado para ser anfifílicos mediante alquilsilano hidrófobo para evitar el problema de transferencia de fase, empleando aire y agua para reemplazar el H_2O_2 como oxidante. La reacción duró 120 minutos y obtuvo una conversión del 85% demostrando que su acción oxidativa es más débil que el H_2O_2 . En este estudio destaca el uso de catalizador anfifílico, pero el uso excesivo de un catalizador de estas características limita la transferencia de masa, como se afirmó en este estudio, por ende una disminución en el rendimiento de la reacción (Juan Zhang et al., 2010, 2014). Se ha informado el uso de aire como cooxidante con H_2O_2 y ácido perfórmico (CH_2O_3), estos trabajan de forma sinérgica aumentando la capacidad oxidativa en presencia del catalizador Fe sobre una zeolita zsm-

5 (ahmad et al., 2016), pues se ha descubierto que los metales de transición promueven la formación de peróxidos, siendo altamente selectivos para oxidar compuestos azufrados (Chen et al., 2006; de souza et al., 2009; Jeong et al., 2013). El proceso se llevó a cabo a 60°C y 60 min, su alta eficiencia es por la generación del reactivo fenton (ahmad et al., 2016). s. w. li, w. wang y j. s. zhao, emplearon aire solo y con oxígeno adicional, encontrando que el oxígeno con aire obtenía mejores resultados con catalizadores derivados de óxidos de hierro (Fe) y molibdeno (Mo), con flujo de aire a 900 L/min, porque con flujos inferiores, el rendimiento de la oxidación disminuye en gran magnitud (S. W. Li et al., 2020). El O₂ además de ser un oxidante barato, verde y abundante, representa un desafío, pues requiere de reactivos para su activación bajo condiciones suaves (Nanfang et al., 2014), como aldehídos de sacrificio (Ahmad et al., 2016), (Ismagilov et al., 2011; Murata et al., 2004; Sundararaman et al., 2010; q. zhang et al., 2019) y catalizadores de metales de transición, para llevar a cabo la reacción (murata et al., 2004),(heilig, 1971). se comprobó que sin catalizador a temperatura ambiente ocurre la reacción (juan zhang et al., 2014). Algunos trabajos han reportado que el O₂ como único agente oxidante, tiene buen comportamiento para sustituir oxidantes derivados de hidroperóxidos ácidos, pues, a pesar de tener un corto tiempo de oxidación y un proceso selectivo, representan un peligro en su uso y almacenamiento, debido a su inestabilidad térmica, como lo asegura S. murata, k. murata, k. kidena, y m. nomura en su estudio, donde oxidan dbt en presencia de aldehídos y catalizadores de sales de metales de transición (murata et al., 2003), allí encontraron, que en ausencia de alguno de estos elementos, no ocurría la reacción, estudiando diferentes sales y sustratos a condiciones estándar. El oxígeno molecular requiere de una activación previa, ya sea por un reactivo en la reacción o un catalizador, este caso, a través de un intermedio, tipo superóxido coordinado con vanadio peryodato (Nanfang et al., 2014). El ataque del oxígeno a un compuesto alquilbenceno, es una reacción de radicales

libres y la activación para producirlos, se logra a través de luz, calor, catalizadores o iniciadores que se descomponen (sundararaman et al., 2010). Estudios han empleado catalizadores bimetálicos de Mo y Co, revelando que por separado cada compuesto no genera una activación del oxígeno, pero de forma sinérgica a 120°C, convierte el dbt más de un 90% (q. zhang et al., 2019). Sin embargo, el aire es limitado por la poca cantidad de oxígeno, tan solo 21% en volumen (Juan Zhang et al., 2014), requiriendo mayores cantidades. Por otra parte, el oxígeno se ha propuesto inicialmente, para reacciones en fase gaseosa (ismagilov et al., 2011) y temperaturas por encima de 120°C (q. zhang et al., 2019).

Los hidroperóxidos orgánicos, otro tipo de oxidantes, son aquellos que contienen un grupo funcional hidroperóxido (rooh) siendo la R un grupo funcional orgánico (creative commons attribution-sharealike hidroperóxido, 2020), para permitir su solubilidad en fase oleosa. En el 2003, d. wang, e. w. qian, h. amano, k. okata, a. ishihara, y t. kabe, revelaron el comportamiento del hidroperóxido de ter-butilo (tbhp), con distintos catalizadores de molibdeno, soportado en alúmina, adicionando níquel, cobalto, wolframio, niobio, vanadio, circonio y cromo, donde el Co y Ni, disminuyen la actividad catalítica, $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_3$, informando como mejor catalizador el óxido de molibdeno, mientras la alúmina, presenta baja actividad oxidativa, pero con adición de Mo en diferentes porciones, su actividad aumenta de manera lineal hasta un 16% en peso. El rendimiento de los soportes del óxido de Mo, disminuye en el orden $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. Se determina que con el aumento de S, hay una disminución no representativa en la oxidación, informando que las moléculas orgánicas azufradas oxidadas, presentan una reacción de primer orden entre 40-60 °c (d. wang et al., 2003).

El aumento en la densidad electrónica facilita la oxidación de moléculas del dbt y alquil derivados (kuznetsova et al., 2008), la reacción es regida fuertemente por el efecto estérico de los


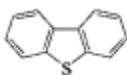
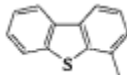
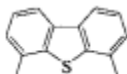
grupos metilos cuando el S es retenido sobre la superficie de un catalizador, como lo indicó el estudio de T. Nanfang, J. Zongxuan, y L. Can (Nanfang et al., 2014), en el que un aumento de la densidad electrónica, promueve la oxidación de moléculas azufradas, corroborando lo expuesto por I. I. Kuznetsova, I. G. Detusheva, N. I. Kuznetsov, V. K. Duplyakin, y V. A. Likholobov, que en su trabajo afirman, que el benzotiofeno (BT) tiene menor reactividad hacia la oxidación que el DBT por presentar menor densidad electrónica en el átomo de azufre. En este estudio se oxidó BT empleando hidroperóxido de cumilo (CHP) como oxidante y catalizadores de óxidos metálicos de Fe, Cu, Co en soporte de óxido de silicio (SiO_2). La oxidación de moléculas orgánicas azufradas se puede dar por dos de las tres rutas mencionadas, a) la transferencia de átomos de oxígeno y b) la formación de radicales libres (Kuznetsova et al., 2008). El uso de hidroperóxidos promueve el autoconsumo del agente oxidante mediante la formación de radicales libres, caracterizados por su potente acción como oxidante y reactivo, de este modo concluyó que los hidroperóxidos no eran los más eficaces para la oxidación de BT. En este estudio se oxidó DBT en 300 minutos a 50°C con un catalizador de MoO_3 15% soportado en SiO_2 , sin embargo, su rendimiento es inferior en comparación con otros agentes empleados en otros estudios, ya que este tipo de hidroperóxidos tiene baja selectividad y tiende a oxidar otras moléculas orgánicas disminuyendo su eficiencia (Kuznetsova et al., 2008). La solución al problema se da extendiendo el tiempo de reacción y adicionando más oxidante para prevenir la inhibición, causada por la presencia de otros hidrocarburos como las olefinas.

El H_2O_2 es el más estudiado en procesos de ODS vía catálisis heterogénea, este tipo de reacciones forman un complejo metálico (peroxo u oxo-complejo) en la superficie del catalizador, luego la molécula orgánica azufrada reacciona con el complejo metálico formado, generando el sulfóxido y la seguida oxidación a sulfona (Ismagilov et al., 2011). Las reacciones de oxidación catalizadas heterogéneas son fuertemente influenciadas por el efecto estérico, mientras que las

catalíticas homogéneas son regidas por la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre en la molécula orgánica (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014); coincidiendo con lo mencionado anteriormente por wang y kuznetsova et al. en sus estudios sobre el efecto estérico (s. w. li et al., 2020), (kuznetsova et al., 2008). En la tabla 1 (otsuki et al., 2000), se evidencia como el crecimiento de cada molécula representa un aumento en las densidades electrónicas de cada una.

Tabla 1

Densidad electrónica y constante de velocidad K de BT y sus alquil derivados

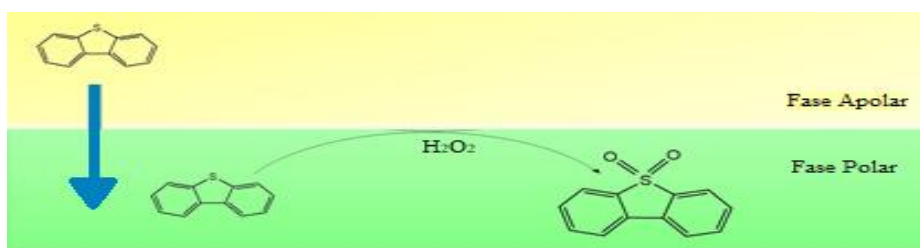
Molécula	Estructura	Densidad electrónica	K [L mol ⁻¹ min ⁻¹]
Benzotiofeno (BT)		5.739	5.74x10 ⁻³
Dibenzotiofeno (DBT)		5.758	4.6x10 ⁻²
4-Metildibenzotiofeno		5.759	6.27x10 ⁻²
4,6-Dimetildibenzotiofeno		5.760	6.67x10 ⁻²

El uso de H₂O₂ como agente oxidante describe un proceso de dos fases de líquidos inmiscibles o dos etapas, como se indica en la figura 6. Extracción y reacción, como lo establece un estudio realizado por becerra et al. (becerra hernández et al., 2006) para el DBT y sus alquil-derivados. Los oxidantes como H₂O₂ son solubles en fase polar y por ende tienen reactividad en esta fase, mientras que los solubles apolares como los hidroperóxidos orgánicos, por ejemplo el

tbhp oxida en su fase (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014), de este modo la velocidad de reacción depende de la agitación del proceso y según la fase hidrodinámica en la que se encuentre dependerá exclusivamente de la velocidad propia de la reacción o la de difusión (transferencia de masa) (ismagilov et al., 2011), en catálisis heterogénea el mecanismo se da en 5 etapas, siendo una de ellas el transporte de las moléculas hacia el sitio reactivo del sólido (Universidad de Valencia, 2020), y si el proceso se basa en transportar el reactivo hacia la superficie del catalizador, la velocidad de reacción es directamente responsable de la etapa 1. Esto se evidencia en el estudio realizado por kuznetsova et al., pues revela, que la producción de sulfonas es directamente proporcional al dbt extraído, mientras que a bajas concentraciones de dbt se obtienen menos sulfonas (kuznetsova et al., 2008).

Figura 6

Proceso que sigue la oxidación del DBT en dos fases



La transferencia de masa como es indispensable para este tipo de oxidantes y se puede lograr mediante un disolvente o extractor, por ejemplo, acetonitrilo (MeCN, 99.9%) el cuál ha revelado buenos resultados por su polaridad media y su facilidad para extraer las sulfonas luego de la oxidación, facilitando el proceso de análisis y cuantificación en los resultados (Ali et al., 2006, 2009) o un agente de transferencia de fase, como una sal de amonio o fosfonio cuaternario (ismagilov et al., 2011). algunos estudios destacan, un mejor rendimiento del h₂o₂ por encima de

hidroperóxidos orgánicos como el tbhp (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014), esto sin tener en cuenta que las condiciones más favorables para el uso de H_2O_2 son en medio ácido, en presencia de un catalizador sólido, ya sea asistida por ultrasonido o vía fotocatalítica (barmala et al., 2018; Hao et al., 2019; sajad & moghbeli, 2020). La adición de ácidos aumenta la producción de sulfonas según el estudio realizado por ismagilov et al. (ismagilov et al., 2011), el ácido acético (CH_3COOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) promueven la oxidación y generación de sulfonas, además el uso de ambos ácidos es mejor que trabajarlos por separado, pues logran remoción del 90% de compuestos azufrados en combustible real. En ese estudio logran oxidar los compuestos impedidos por el efecto estérico y con la adición de ácido en exceso predomina la producción de sulfonas, incluso en tiempos cortos de reacción 5-10 minutos empleando ácido fórmico CH_2O_2 a $90^\circ C$. El H_2O_2 (30%), es considerado además como el mejor agente oxidante para las ods según Campos Martín et al. (campos-martin et al., 2010), su subproducto es agua, es decir ambientalmente no genera problemas, las condiciones de almacenamiento a diferencia de los hidroperóxidos ácidos no generan inconvenientes a concentraciones inferiores a 35% en condiciones ambientales, contiene 47.1% de oxígeno puro en estado activo al 100% de concentración. Según datos extraídos del trabajo de farouq et al. (mjalli et al., 2014) se comparan algunos agentes oxidantes según su oxígeno activo, es decir, la cantidad de oxígeno que posee la molécula para oxidar, y su poder de oxidación medido en voltios, comparado con un electrodo estándar de hidrógeno, como se ilustra en la tabla 2.

Tabla 2

Comparación de algunos agentes oxidantes

Agente oxidante	Oxígeno Activo [%]	Poder de Oxidación [V vs EHE]
-----------------	--------------------	-------------------------------

H ₂ O ₂ 100% (30%)	47.1(14.1%)	+1.78
O ₃	33.3	+2.07
TBHP	17.8	-
Superóxido de Potasio (KO ₂)	45	+1.56
Ácido peracético (100% P)	21.1	+1.81
Aire	23.2	+1.23 (O ₂)

En la tabla 2, se muestran algunos oxidantes comúnmente empleados, se evidencia como el aire, económicamente viable, contiene tan solo 23.2% de oxígeno activo. Los valores de poder de oxidación se compararon con un electrodo estándar de hidrógeno.

Uno de los grandes problemas que tiene el uso de H₂O₂, es la presencia de la fase acuosa, la cual promueve su descomposición y desactivación del catalizador por lixiviación del componente activo (kuznetsova et al., 2008). Además, los autores de los estudios que destacan el H₂O₂ como oxidante, emplean concentraciones del 30%, pues a concentraciones superiores es altamente inestable, puede generar combustión al entrar en contacto con materia orgánica y problemas de salud a exposiciones mayores del 3%, por lo que requiere de un manejo y almacenamiento adecuado (atsdr, 2016). También trabajar a temperaturas superiores de 40-50 °C produce autodescomposición como se ha evidenciado (hao et al., 2019), afectando de manera significativa la oxidación de dbt's pues el aumento de la temperatura en todos los casos promueve la producción de sulfonas (sajad & moghbeli, 2020), además el medio ácido puede generar corrosión en los equipos y peligro en su manipulación. Su costo es relativo, a través de estudios se mencionó como puede resultar uno de los agentes más costosos (juan zhang et al., 2014) como lo

revela ismagilov y zhang et al. en sus respectivos estudios (juan zhang et al., 2014), (ismagilov et al., 2011), por la cantidad y manera que debe suministrarse para evitar la descomposición térmica a altas concentraciones, como lo indica jingtong et al. (jingtong zhang et al., 2009), por lo que se debe agregar periódicamente en pequeñas cantidades, siempre generando un exceso (caero et al., 2005), esto hace que su costo crezca. Sin embargo, el principal obstáculo se centra en la generación de un sistema bifásico, pues el oxidante se encuentra en una fase polar o acuosa y el sustrato o reactivo en fase orgánica o apolar, por lo que su uso depende de la interacción en la interfaz de ambas fases o en la transferencia de masa de una fase a otra (Ismagilov et al., 2011), mediante agentes de transferencia como se mencionó anteriormente, además su descomposición resulta improductiva (kuznetsova et al., 2008). algunos autores han tratado de crear emulsiones poliméricas para incrementar la interacción bifásica de la mezcla a través de tensioactivos catiónicos, aniónicos y no iónicos como sajad et al. en su trabajo (sajad & moghbeli, 2020), en el cual elaboran espumas poliméricas porosas denominadas polyhipe, alternativa para suplir esta dificultad de difusión, sin embargo, implica mayores gastos de operación, por lo que el uso de H_2O_2 no resultaría económicamente viable, además, la alta relación de volumen de la fase acuosa a la fase oleosa en el sistema de oxidación, reduce la eficiencia del reactor, presentando la necesidad de equipos de mayor dimensión y condiciones adecuadas para cada elemento que interfiera en el proceso (safa & ma, 2016). Otro inconveniente, es la baja eficiencia en procesos reales de oxidación de moléculas orgánicas como lo indican d. hao, l. hao, c. deng, w. ren, c. guo, y l. hongying en su trabajo (Hao et al., 2019), por lo que sugieren, el uso de un mejor oxidante. wang et al. menciona que se debe emplear un sistema continuo para la oxidación de compuestos azufrados mediante un reactor de flujo, el cual permite incrementar la cantidad tratada y solo se lograría mediante un oxidante oleosoluble (d. wang et al., 2003).

Finalmente, para dar solución a la problemática del sistema bifásico y emulsiones, es necesario un agente oxidante orgánico, para obtener mayor tasa de oxidación y menor consumo de oxidante. El hidroperóxido de cumeno (hpc), es un oxidante soluble en la fase no polar, ha sido estudiado con diferentes catalizadores como MoO_3 y WO_3 , en soportes de alúmina y SiO_2 , donde ha mostrado ser mejor que los oxidantes tradicionales (chang et al., 2010; han et al., 2013; x. li et al., 2013). la principal ventaja que se informa para el hpc, es su capacidad de oxidar moléculas en la fase polar, en la fase no polar, con y sin catalizador (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014). la capacidad de oxidar en la fase no polar se atribuye a la promoción de la autodescomposición del oxidante, lo cual permite la liberación del átomo de oxígeno reactivo, como lo afirma Ramírez et al. (ramírez-verduzco et al., 2008), además se informó su afinidad hacia la fase polar empleando mecn en un estudio realizado por álvarez y cedeño (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014). en este trabajo se comparó con el tbhp y H_2O_2 , siendo el hpc mejor oxidante, ya que no se limita a la transferencia de masa. una oxidación catalítica heterogénea típica de los (dbt's) sigue el orden $\text{dbt} > 4\text{-mdbt} > 4,6\text{-dmdbt}$ por el efecto estérico (ito & van veen, 2006), mientras una homogénea catalítica y no catalítica $4,6\text{-dmbt} > 4\text{-mdbt} > \text{dbt}$ es regida por su mayor densidad electrónica pues a mayor densidad electrónica en el átomo de azufre, son oxidadas más rápidamente (ismagilov et al., 2011) al igual que en una reacción homogénea no catalítica (jiang et al., 2011), como lo indica Ismagilov et al. El HPC a pesar de estar presente en la fase polar y apolar, produce mayor cantidad de sulfonas en la fase polar por su afinidad hacia esta zona de la reacción (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014). por otra parte, álvarez y cedeño informaron que el orden de reactividad del dbt y sus alquil derivados con hpc es $4,6\text{-dmdbt} > \text{dbt} > 4\text{-mdbt}$, atípico de una reacción catalítica heterogénea (ito & van veen, 2006), debido a que el hpc tiene aporte a la reacción con y sin catalizador, en la fase polar y apolar por lo que representa mayor cantidad en la producción de

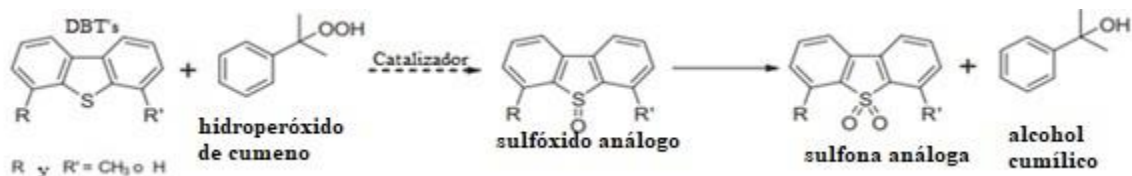
sulfonas en comparación con H_2O_2 y *tbhp* respectivamente. La explicación que se le da a este desarrollo es que el hpc es más susceptible al rompimiento de enlaces por su alta reactividad, ya sea con catalizador o sin él, de este modo aumenta la concentración de oxígeno reactivo, por lo tanto, un incremento en la producción de sulfonas al donar el átomo de oxígeno. Las condiciones de operación fueron presión atmosférica, $50^\circ C$ y relación molar O/S 6, en la que se produce únicamente alcohol cumílico y sulfonas como producto (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014). la presencia de una fase extractora disminuye la reactividad del hpc, sistema de 3 fases (L-L-S, diésel-disolvente de extracción-catalizador), ya que el oxidante se distribuye en las fases líquidas, disminuyendo la interacción en el catalizador. Los resultados obtenidos por Álvarez y Cedeño revelan mayores tasas de oxidación que con el H_2O_2 y *tbhp* en un sistema igual. Una de las ventajas que representa el uso de hpc es la no producción de agua, pues se ha informado que provoca la lixiviación del componente activo del catalizador de MoO_3 , sin embargo, Cedeño et al. en otro de sus estudios minimizan este efecto en la preparación del catalizador, al añadir ácido oxálico (Cedeño-caero & alvarez-amparan, 2014), con la finalidad de incrementar la interacción del Mo y el soporte a pH neutro. Además, se informó que el hpc tiene reactividad en la fase lixiviada, generando un aporte a la producción de sulfonas vía oxidación homogénea, a diferencia de los demás oxidantes. La comparación del hpc con H_2O_2 y *tbhp*, muestra que con hpc se puede oxidar el 100% de dbt, de los cuáles 44% son por su aporte no catalítico y 56% de su aporte catalítico con MoO_3/Al_2O_3 , mientras que sin catalizador el H_2O_2 y *tbhp*, la conversión del DBT es menor al 5 y 1% respectivamente y con catalizador, su conversión aumenta al 57 y 28% con estos oxidantes.

El mecanismo de reacción que sigue la oxidación con HPC empleando MoO_3/Al_2O_3 como catalizador se da a través de una formación pseudo cíclica por la coordinación del peróxido con el enlace Mo-O polarizado y la generación de un átomo de O activo, el cual ataca electrófilicamente

el azufre para formar los sulfóxidos seguido de su sulfona (safa & ma, 2016), como se indica en la figura 7.

Figura 7

Mecanismo que sigue la reacción de (dbt's) con hidroperóxido de cumeno



Se podría pensar en evitar la fase acuosa, pero, se evidenció que la extracción de sulfonas es necesaria para un proceso exitoso de ods como lo menciona farouq et al. (mjalli et al., 2014), lo cual, se puede lograr a través de un disolvente como el mecn. No obstante, como se mencionó anteriormente, el HPC reacciona en la fase polar, por lo que la presencia de la fase acuosa no sería impedimento. También se ha informado que la descomposición térmica del oxidante, se puede solucionar mediante la adición en pequeñas cantidades, asegurando siempre un exceso estequiométrico (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014), (caero et al., 2005). la poca selectividad de los hidroperóxidos orgánicos es un impedimento para llevar a cabo el proceso a escala industrial (kuznetsova et al., 2008), sin embargo, el hpc tiene selectividad hacia estos compuestos, como lo evidenció. En su experimento (safa & ma, 2016), en el cual se examinó este comportamiento adicionando otras moléculas orgánicas en presencia de (dbt's) y no se encontró ningún producto diferente de sulfonas y alcohol cumílico.

2.2.3 Nanocatalizadores de óxidos metálicos

La estructura simple y las grandes cantidades a bajo costo que producen, son unas de las ventajas que representa el uso de catalizadores heterogéneos. El fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido, en el cual a través de la

quimisorción del reactivo da lugar a la formación de un complejo superficial, en este caso el peroxo-complejo sulfóxido para la formación de sulfonas (Ismagilov et al., 2011). El efecto catalítico es proporcional al área superficial, por ende, se reduce el tamaño de las partículas a través de la nanociencia, las partículas se extienden comúnmente en soportes porosos como Al_2O_3 , SiO_2 y carbón activado (universidad de valencia, 2020). La oxidación catalítica emplea catalizadores homogéneos y heterogéneos, los primeros han sido utilizados para eliminar problemas de transferencia de masa, sin embargo, su desventaja es la dificultad para la separación y recuperación, razón por la cual los catalizadores heterogéneos son los más adecuados en este tipo de procesos.

Diferentes autores han estudiado catalizadores heterogéneos para la oxidación de dibenzotiofeno por su fácil separación, recuperación y selectividad; estos pueden ser materiales estructurados (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, carbones activados, zeolitas), óxidos de metales de transición (Ti, Mo, Co, Fe, V, W, Ni, Zn), estos últimos pueden ser soportados en distintos materiales para mejorar la recuperabilidad del catalizador y disminuir la temperatura de la reacción.

Para la oxidación del dbt con el hidroperóxido de cumeno, se han empleado distintos óxidos de metales de transición como catalizadores heterogéneos, siendo el de Mo el más estudiado para la oxidación del dbt, por su alto rendimiento catalítico y variabilidad estructural (zhou et al., 2015). m. a. safa y x. ma estudiaron el efecto del tiempo de reacción, temperatura y relación molar O/S en la oxidación de una molécula modelo de DBT disuelto en hexadecano a tolueno con un catalizador de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 12% en peso de MoO_3 preparado mediante impregnación por humedad incipiente (safa & ma, 2016).

En los soportes elaborados a base de sílice se puede introducir metales alcalinotérreos como calcio (Ca), bario (Ba), estroncio (Sr) y magnesio (Mg), ya que poseen fuertes caracteres básicos, por lo tanto, es posible mejorar la dispersión de MoO₃ sobre la sílice y su presencia puede conducir a la formación de molibdatos, que no son fases activas en la oxidación de dbt (malka & tatibou, 1998). La actividad de los catalizadores para la oxidación del DBT con HPC disminuye en el orden: MoO₃/Ca-SiO₂ > MoO₃/Ba-SiO₂ > MoO₃/SiO₂ > MoO₃/Sr-SiO₂ > MoO₃/Mg-SiO₂, según chang j. et al. que en el 2009 realizó un estudio para determinar los efectos de la cantidad de Mo sobre el catalizador junto con la adición de metales alcalinotérreos, además del tiempo de reacción, temperatura y relación molar O/S en la oxidación del DBT en decalina catalizada por MoO₃/Ca-SiO₂, en él comprueban, que la adición de otros metales en presencia del Ca disminuye su eficiencia, como en el trabajo realizado por k. malka y j. tatibou (malka & tatibou, 1998), pues concluyen que la relación Ca/Mo óptimo es 0.05 (Chang et al., 2010). Se han empleado modificaciones con elementos diferentes a metales de transición o alcalinotérreos, modificando el soporte de SiO₂ y óxido de molibdeno con Fósforo (P) al 20% en peso, la carga de MoO₃ se preparó mediante la impregnación por humedad incipiente, analizando el tiempo de reacción y temperatura, en la oxidación de dbt disuelto en decalina para MoP1.00/SiO₂ (Han et al., 2013), encontrando que la adición de P ayuda a la disminución del componente activo por lixiviación. Sin embargo, en estos catalizadores se encontraron residuos de S generado por las sulfonas, siendo en menor cantidad los que no tenían adición de P. Otros metales como el V y sus óxidos se han empleado como catalizador para reacciones de oxidación por sus interesantes propiedades en términos de selectividad, reactividad y bajo costo (licini et al., 2011), y. wang *et al* prepararon un catalizador a base de vanadio soportado en carbono mediante la calcinación de edta-2na y nh₄vo₃ para la oxidación de una molécula modelo de dbt, disuelto en octano con hpc como oxidante. La

particularidad principal del estudio se centró en que el V no solamente se encontraba en la superficie del catalizador sino dentro de su matriz estructural, la adición de V, permite un mecanismo de reacción mediante la formación de un peroxo metal, para la liberación del oxígeno y la producción de especies reactivas electrófilicamente, tal como se mencionó anteriormente en procesos de catálisis heterogénea. La producción de sulfonas se vio influenciada por los grupos metilo del dbt, haciendo alusión a la problemática común del efecto estérico. La principal ventaja de este catalizador, fue su reciclaje de 7 veces sin una disminución en el rendimiento (y. wang et al., 2020).

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en distintos estudios realizados donde se utilizan los catalizadores mencionados

Tabla 3

Comparación de catalizadores soportados

Catalizador	Tiempo de reacción [min]	Temperatura [°C]	Relación molar O/S	Conversión	Referencia
MoO ₃ / Al ₂ O ₃	60	75	25	> 99%	[60]
MoO ₃ / Ca-SiO ₂	240	60	3	95%	[61]
MoP _{1.0} O / SiO ₂	4320	50	5	92,6%	[62]
V ₂ O ₅ @ Carbono	300	60	6	99,8%	[71]

Al observar la tabla 3 el catalizador que presenta mayor conversión en menos tiempo de reacción es el MoO₃ / Al₂O₃. Una ventaja que representa el uso de Al₂O₃, es que puede funcionar como anti aglutinante de las partículas del catalizador (universidad de valencia, 2020).

2.2.4 Montaje experimental

En general, un reactor químico es el dispositivo en el cual ocurre la reacción química, por lo que su diseño debe ir conforme a unas condiciones favorables para que se desarrolle dicha reacción. La reacción de oxidación del dbt en presencia de catalizador sólido se da en fase líquida, por lo que se considera una reacción catalítica heterogénea, de tal modo el reactor debe operar en estas condiciones. Los reactores se clasifican según su modo de operación; continuo, discontinuo y semicontinuo, normalmente los reactores discontinuos o batch son para operaciones de laboratorio, sin embargo, de acuerdo a las fases presentes se recomienda el uso de un reactor catalítico de lecho fijo que opere de manera continua, debido a que el agente oxidante es un hidroperóxido orgánico, lo cual permite contacto continuo entre las especies reactivas (Camposmartin et al., 2010), por lo que la elección del reactor está regida por el tipo de agente oxidante, y según lo indagado el uso de reactores continuos para oxidantes solubles en fase oleosa son los más eficientes para la oxidación de moléculas orgánicas azufradas como lo afirma wang et al. del mismo modo, los reactores discontinuos para oxidantes solubles en agua como el H_2O_2 (d. wang et al., 2003).

Los reactores de lecho fijo (rlf), son los más empleados en la industria química, empleando catalizadores sólidos (asensio, 2017). Estos consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador que operan en posición vertical. Las partículas del catalizador pueden tener cualquier forma y tamaño, estas se encuentran dentro del reactor de manera inmóvil y a través de él, circula el fluido de la reacción (betancor perez, 2013). cuando se lleva a cabo la modelización de este tipo de reactores, es fundamental conocer a detalle la conformación estructural del lecho, del flujo, los fluidos y la transferencia de calor. Por definición se dice que el diámetro adecuado para los catalizadores sea de 1-5 mm pues valores inferiores obstruyen el fluido, generando

pérdidas de presión, sin embargo, algunos estudios han empleado nanocatalizadores, mostrando alta eficiencia y estabilidad catalítica (cedejo-caero & alvarez-amparan, 2014), además del análisis en la desactivación y regeneración del catalizador (chica et al., 2006). Para disminuir las pérdidas de presión se recomienda un movimiento de flujo axial de manera descendente (Iborra et al., 2013).

Para llevar a cabo la reacción de oxidación del dbt en una sola fase (orgánica) mediante el uso de hpc y un catalizador de MoO_3 (16% peso) soportado en alúmina ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), se encontró en la literatura estudios en los que recomiendan condiciones específicas de operación, las cuales están enunciadas en la tabla 4 (safa & ma, 2016).

Tabla 4.

Datos y condiciones de la reacción

Agente oxidante	Molécula modelo/disolvente	Tem. [°C]	Presión [atm]	O/S	Conversión	Constante de velocidad [1/min]	Tiempo de reacción [min]	Ref.
HPC	DBT/ Acetonitrilo	75	1	25	99.99%	0.09197	60	(Safa & Ma, 2016)

Para llevar a cabo la reacción con hpc como oxidante, se recomienda el acetonitrilo mecn, el cual facilita la extracción de las sulfonas generadas en la reacción (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014; cedeño-caero & alvarez-amparan, 2014), y permite el estudio y análisis de la actividad catalítica sin tener en cuenta la transferencia de masa. las concentraciones típicas son mecn (99%) y hpc (70-80%) (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2012; cedeño-caero & alvarez-amparan, 2014). los materiales requeridos para la reacción de oxidación son: hpc (70%), mecn (99%), dbt (99%) y el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los precios de los reactivos y materiales necesarios fueron consultados a través de la empresa de insumos químicos merck millipore la cuál trabaja con sigma aldrich el

mayor proveedor mundial de reactivos químicos. la ventaja de usar merck para cotizar precios es su sede en el país y los precios de insumos en pesos colombianos cop. La tabla 5 muestra las cantidades requeridas y los precios.

Tabla 5

Precios y cantidades reactivos para la oxidación del DBT (Merck millipore, 2020; Sigma-Aldrich, 2020)

MATERIALES	PRECIO [COP]	CANTIDAD
HPC (80%)	113328.86	100 g
	697379.42	1 Kg
Acetonitrilo MeCN (99%)	183000	1L
	590000	5 L
Dibenzotiofeno DBT	225000	25 g
Alúmina (Al ₂ O ₃)	208806.88	100 g
	391863.42	1 Kg
Ácido oxálico (C ₂ H ₂ O ₄)	319000	50 g
	578000	250 g
Heptamolibdato de Amonio	568696.11	250 g
	1805738.39	1 Kg
Óxido de Molibdeno (IV) (MoO ₃)	967000	100 g
	3215000	500 g

A través de la estequiometria de la reacción, se calcularon las cantidades necesarias para realizar la oxidación del dbt considerando la capacidad de un rlf de 500 ml, el cual se encuentra en

los laboratorios del cicat de la Universidad Industrial de Santander. La literatura informa de cantidades típicas para dichos procesos, y recomiendan una relación de combustible modelo/solvente 1:10 v/v (alvarez-amparán & cedeño-caero, 2014), en este caso el combustible modelo fue únicamente dbt y el solvente mecn. las ecuaciones empleadas son las tradicionales para una reacción de rlf, las cuales se mencionan a continuación (scott fogler, 2001) teniendo en cuenta la omisión de la caída de presión a lo largo del reactor y la desactivación del catalizador, la ecuación de diseño para un lecho catalítico empacado se muestra en la ecuación 1

$$\frac{dX}{dW} = - \frac{r_A}{F_{ae}} \quad (\text{Ec.1})$$

dóndes r_A es la velocidad de reacción, F_{ae} el caudal molar de entrada del componente clave, X la Conversión en el reactor y W representa la masa del catalizador. La velocidad de la reacción se calcula mediante la ecuación 2.

$$r_A = \frac{\text{mol}}{\text{tiempo} * \text{masa de catalizador}} \quad (\text{Ec.2})$$

Los datos de porosidad de lecho, se compararon con dos trabajos (tabla 6), con la finalidad de obtener un valor aproximado de este dato. Los resultados se ilustran en la tabla 6, donde se evidencian cifras similares para diferentes volúmenes y cantidades, por lo que los datos calculados a partir de la estequiometría se asumieron como correctos.

Tabla 6

Porosidades de referencia y calculada

Porosidad de lecho	Referencia
0.998	(Alvarez-Amparán & Cedeño-Caero, 2014)

0.988	(Safa & Ma, 2016)
0.980	Este trabajo

Las cantidades necesarias obtenidas para la reacción se representan en la tabla 7.

Tabla 7

Cantidades necesarias para llevar a cabo la reacción

Compuesto	Masa [g]	Flujo másico [g/min]	Volumen [cm ³]
HPC	2.49	0.041	2.44
DBT	18.32	0.305	14.65
Acetonitrilo	103.67	1.720	131.91
MoO ₃ / Al ₂ O ₃	3.43	-----	-----

De acuerdo con estas cantidades para el proceso y en base a los datos de la tabla 5. Se calculan los costos y las cantidades mínimas de compra para una estimación del valor real y el valor de las cantidades explícitas de la reacción, con el propósito de hacer una comparación y dar una idea cercana al costo del proceso, sin tener en cuenta gastos adicionales como operacionales, de servicios y otros. Los resultados se mencionan en la tabla 8.

Tabla 8

Costo de materiales

Materiales	Cantidad real requerida	Costo requerido [COP]	Cantidad mínima de compra	Costo real [COP]
HPC	2.49 [g]	50050.23	100 [g]	113328.86
MeCN	131.91 [ml]	94671.84	1000 [ml]	183000
DBT	18.32 [g]	164880.00	25 [g]	225000
Al ₂ O ₃	2.91 [g]	189059.15	100 [g]	208806.88

Ácido oxálico	180.06 [g]	487427.70	250 [g]	578000
Heptamolibdato de Amonio	8.36 [g]	170137.58	250 [g]	568696.11
MoO ₃	0.52 [g]	407922.40	100 [g]	967000
Total 1		1564148.90	Total 2	2843831.85

El dato de total 1 refleja el valor de las cantidades necesarias para la reacción, mientras que el total 2 muestra el costo de las cantidades mínimas de compra, siendo el real para el proceso de oxidación.

Los datos del catalizador empleado para determinar la porosidad del lecho y en base a ella determinar las dimensiones del reactor, se evidencian en la tabla 9. Esta información fue obtenida por los autores, empleando técnicas de caracterización como espectroscopia, rayos X, microscopía de barrido sem y análisis de porosidad bet.

Tabla 9.

Datos del catalizador

Material	Densidad [g/cm ³]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro del catalizador[Å]	Área superficial [m ² /g]	Referencias
MoO ₃ / Al ₂ O ₃	3.43	0.769	124	225	(Giordano et al., 1975; Safa & Ma, 2016)

El dimensionamiento del reactor de capacidad de 500mL se da mediante el uso de las ecuaciones de diseño de un reactor típico de lecho fijo (osman industries, s/f) enunciadas a continuación

El volumen del reactor de lecho fijo se calcula mediante la ecuación

$$V = \frac{W * 10}{\rho_{cat} * (1 - por)} \quad (Ec.3)$$

En donde ρ_{cat} es la densidad del catalizador, por la porosidad. Para calcular el área del reactor, se hace con la ecuación 4, en la que, r, representa el radio del reactor cilíndrico.

$$A = \pi * r^2 \quad (Ec.4)$$

A través del volumen del reactor de la ecuación 3 y la forma geométrica del reactor se obtienen datos de altura y diámetro (ver tabla 10).

Tabla 10

Datos diseño del reactor

Volumen [cm ³]	Diámetro [cm]	Altura [cm]
500	5	25.47

En algunos procesos el control de temperatura se puede dar mediante un sumergimiento en agua caliente controlada termostáticamente (cedeño-caero & alvarez-amparan, 2014). La caída de presión para el tamaño del reactor es despreciable por las condiciones de operación de 1 [atm],

además se corrobora, pues en ningún experimento indagado se realiza dicho control cuando operan bajo esa presión.

2.2.5 Discusión.

La oxidación de dibenzotiofeno puede llevarse a cabo con distintos agentes oxidantes se encontró que el hpc tiene mayor producción de sulfonas, por su facilidad para liberar el átomo de oxígeno, tiene afinidad por la fase acuosa a pesar de ser oleosoluble, lo que indica su capacidad de oxidar en ambas fases a diferencia del H_2O_2 y tbhp. En cuanto a actividad catalítica, se ha disuelto dbt en acetonitrilo, para despreciar la transferencia de masa y se encontró una conversión de casi 100% con hpc, por encima de los valores obtenidos con los demás oxidantes, además el orden de reactividad no es el de una reacción catalítica heterogénea ni homogénea sino un intermedio, ya que puede oxidar sin catalizador. Su descomposición promueve la liberación de oxígeno con y sin catalizador, aumentando el oxígeno reactivo y por lo tanto la producción de sulfonas.

El catalizador que presenta mayor conversión en menos tiempo de reacción es el MoO_3 / Al_2O_3 y al mismo tiempo tiene mayor área superficial. La efectividad de un catalizador puede medirse por la cantidad de producto formado por unidad de tiempo y unidad de área superficial de catalizador. En principio, el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible. La del V_2O_5 /carbón tiene un área menor 135.4. Uno de los problemas que puede sufrir el catalizador es que se sintetice (se aglutina) formando partículas de mayor tamaño, en las que se reduce el área superficial y con ello la actividad catalítica. Una ventaja que representa el uso de Al_2O_3 , es que puede funcionar como anti aglutinante de las partículas del catalizador, de igual manera este es el más común de los soportes porosos empleados, bajo condiciones convencionales provee estabilidad térmica.

3. Conclusiones

- La oxidación de dibenzotiofeno ha empleado como oxidantes, aire, oxígeno, peróxido de hidrógeno e hidroperóxidos orgánicos, pero se eligió HPC, por su capacidad de oxidar moléculas en la fase polar, en la fase no polar, con y sin catalizador.
- El hidroperóxido de cumeno se ha trabajado con catalizadores como el óxido de molibdeno solo o con otro metal, soportado en alúmina, óxido de silicio y unido con Ca, mostrando su mejor rendimiento cuando se empleaba MoO₃/alúmina.
- Las condiciones más favorables se han establecido en 75°C, presión atmosférica y cantidad de oxidante/S de 25, en un reactor catalítico de lecho fijo de 500ml.
- El costo neto de los reactivos es elevado, sin embargo, a grandes cantidades de compra el costo disminuye significativamente, lo que permitiría realizar más ensayos.

4. Recomendaciones

Las emulsiones poliméricas pueden solucionar el problema de sistema bifásico que se presenta con oxidantes como el peróxido de hidrógeno, siempre y cuando el costo no sea un limitante, ya que el peróxido de hidrógeno presenta un alto porcentaje de oxígeno activo y es muy empleado en este tipo de oxidaciones.

La inyección de aire para la combustión *in situ* es un método tradicional, sin embargo, una alternativa que está siendo estudiada, es la producción de Hidroperóxidos orgánicos *in situ*, empleando aire, solucionando el problema de la poca cantidad de oxígeno activo presente en el aire y el almacenamiento de los hidroperóxidos, además permite estudiar la catálisis heterogénea con hidroperóxidos orgánicos como el hpc.

Referencias Bibliográficas

- agencia de noticias un. (2020). *coinyección de gases y vapor aumentaría reservas de petróleo*.
<https://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/coinyeccion-de-gases-y-vapor-aumentaria-reservas-de-petroleo.htm>
- ahmad, w., ahmad, i., & yaseen, m. (2016). desulfurization of liquid fuels by air assisted peracid oxidation system in the presence of fe-zsm-5 catalyst. *korean journal of chemical engineering*, 33(9), 2530–2537. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0099-1>
- ali, m. f., al-malki, a., & ahmed, s. (2009). chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels. *fuel processing technology*, 90(4), 536–544.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.005>
- ali, m. f., al-malki, a., el-ali, b., martinie, g., & siddiqui, m. n. (2006). deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *fuel*, 85(10–11), 1354–1363. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.12.006>
- almanza ortiz, d. c., & pulido briceño, m. a. (2009). *caracterización de la cadena estratégica de valor para la explotación de arenas bituminosas en colombia como fuente convencional de petróleo* [pontificia universidad javeriana].
<https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/7262/tesis249.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- alvarez-amparán m. a., rodríguez-gomeztagle j., c.-c. l. (2015). efecto del método de preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ para desulfuración oxidativa de un diesel modelo. *superficies y vacío*, 28(2), 40–47. <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n2/1665-3521-sv-28-02-00040.pdf>
- alvarez-amparán, m. a., & cedeño-caero, l. (2012). desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con $\text{VOx}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *revista mexicana de ingeniera quimica*, 11(3), 431–438.
- alvarez-amparán, m. a., & cedeño-caero, l. (2014). cumene hidroperoxide effect on the oxidative desulfurization. *revista mexicana de ingeniera quimica*, 13(3), 787–797.

https://www.researchgate.net/publication/287438365_cumene_hidroperoxide_effect_on_the_oxidative_desulfurization

asensio, d. a. (2017). *modelado de reactores de lecho fijo de baja relación de aspecto asistido por fluidodinámica computacional (cfd)* [universidad nacional de la plata].

<https://core.ac.uk/download/pdf/296398374.pdf>

atsdr. (2016). *toxfaqstm - peróxido de hidrógeno (hydrogen peroxide)*.

https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts174.html

barmala, m., behnood, m., & omidkhah, m. r. (2018). photo oxidation of dbt using carbon nanotube titania composite as visible light active photo catalyst. *journal of central south university*, 25(7), 1642–1650. <https://doi.org/10.1007/s11771-018-3856-y>

becerra hernández, j. s., gómez bernal, h., navarro amador, j. f., & cedeño caero, l. (2006). efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofenicos con catalizadores soportados de v2o5. *revista mexicana de ingeniería química*, 5(3), 301–310. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62050317>

betancor perez, c. (2013). diseño y análisis de viabilidad planta de fabricación de cumeno de 100000 tn / año. en *universidad politécnica de cartagena*.

<https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/3497/pfc5222.pdf?sequence=1>

caero, l. c., hernández, e., pedraza, f., & 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.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.017>

campos-martin, j. m., capel-sanchez, m. c., perez-presas, p., & fierro, j. l. g. (2010). oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *journal of chemical technology and biotechnology*, 85(7), 879–890. <https://doi.org/10.1002/jctb.2371>

campos, m., sanchez, c., perez presas, p., & fierro, j. l. g. (2014). *oxidative processes of desulfurization of liquid fuels*. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/21476/1/jctb-09-0731-final.pdf>

- campos rosario, a. m. (2013). *la química, la catálisis, la vida y la sociedad*.
<https://www.utadeo.edu.co/es/noticia/opinion/departamento-de-ciencias-basicas/5121/la-quimica-la-catalisis-la-vida-y-la-sociedad>
- caro pardá, a. (2006). *biodesulfuración de fracciones petrolíferas: tratamiento de dibenzotiofeno en distintas condiciones de operación* (p. 55).
[http://dspace.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/477/e_introducci?n.pdf?sequence=4](http://dspace.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/477/e_introducci%20n.pdf?sequence=4)
- cavanzo, e. a., muñoz, s. f., bottía r., h., niz v., e., & ordoñez r., a. (2016). combustión in situ húmeda: alternativa para el recobro mejorado en colombia. *revista fuentes el reventón energético*, 14(1), 5–18. <https://doi.org/10.18273/revfue.v14n1-2016001>
- cedeño-caero, l., & alvarez-amparan, m. a. (2014). performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds. *reaction kinetics, mechanisms and catalysis*, 113(1), 115–131. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0729-8>
- chang, j., wang, a., liu, j., li, x., & hu, y. (2010). oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ modified with alkaline earth metals. *catalysis today*, 149(1–2), 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.026>
- chen, l., zhao, d., & guo, s. (2006). oxidative desulfurization of simulated gasoline over metal loaded molecular sieve. *chemical journal on internet*, 8(2), 47–55.
- chica, a., corma, a., & dómíne, m. e. (2006). catalytic oxidative desulfurization (ods) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor. *journal of catalysis*, 242(2), 299–308.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.013>
- cogollo herrera, k. m. (2015). *evaluación del proceso de producción y refinación del crudo colombiano de caño limón mediante la metodología de análisis exergético* (vol. 0) [universidad de san Buenaventura].
[http://bibliotecadigital.usbcali.edu.co/bitstream/10819/2805/1/evaluación del proceso de producción y refinación_karen cogollo_usbctg_2015.pdf](http://bibliotecadigital.usbcali.edu.co/bitstream/10819/2805/1/evaluaci%20n%20del%20proceso%20de%20producci%20n%20y%20refinaci%20n_karen_cogollo_usbctg_2015.pdf)
- correa cortes, f. b. (s/f). *fenómenos de superficie - michael polanyi* (pp. 1–9). universidad

- nacional de colombia. http://www.hermes.unal.edu.co/birt-viewer/run?__report=/data/servidores/apache8/webapps/root/reportes/portafolio/grupo.rptdesign&__format=pdf&gru=2242
- cortes correa, f. b. (2013). *nanotecnología para mejoramiento in situ de crudo pesado y extrapesado a través de fenómenos superficiales de adsorción y catálisis*. (pp. 1–4). http://www.hermes.unal.edu.co/birt-viewer/run?__report=/data/servidores/apache8/webapps/root/reportes/portafolio/proyecto.rptdesign&__format=pdf&pry=30302
- creative commons attribution-sharealike hidroperóxido. (2020). *hidroperóxido-hydroperoxide*. <https://es.qaz.wiki/wiki/hydroperoxide>
- cristancho velasco, d. m., & hoyos román, j. m. (2008). *procedimientos metodológicos para la caracterización de fluidos de campos maduros. aplicación a los fluidos del campo colorado* [universidad industrial de santander]. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2008/125755.pdf>
- cruz santiago, j. francisco. (2013). *nanotecnología aplicada a la industria petrolera* [universidad nacional autónoma de méxico]. [http://oilproduction.net/files/nanotecnologia en la industria del petroleo-unam.pdf](http://oilproduction.net/files/nanotecnologia%20en%20la%20industria%20del%20petroleo-unam.pdf)
- d'alessandro, n., tonucci, l., bonetti, m., di deo, m., bressan, m., & morvillo, a. (2003). oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide or monopersulfate and metal-sulfophthalocyanine catalysts: an easy access to biphenylsultone or 2-(2'-hydroxybiphenyl)sulfonate under mild conditions. *new journal of chemistry*, 27(6), 989–993. <https://doi.org/10.1039/b212152b>
- de ferrer, m. p. (2001). inyección de agua y gas en yacimientos petroliferos. en *inyección de agua y gas en yacimientos petroliferos*. [http://www.ing.unp.edu.ar/asignaturas/reservorios/libro iny agua y gas.pdf](http://www.ing.unp.edu.ar/asignaturas/reservorios/libro%20iny%20agua%20y%20gas.pdf)
- de souza, w. f., guimarães, i. r., guerreiro, m. c., & oliveira, l. c. a. (2009). catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. *applied catalysis a: general*, 360(2), 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.023>

- garcía ribero, f. j., & aguillon duarte, j. o. (2004). *sistema experto para la selección técnica de un método de recobro mejorado de un campo de crudo* [universidad industrial de santander]. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2004/114331.pdf>
- garzon, c. y., & mu, s. f. (2011). una nueva mirada a la combustión in-situ: tratando de romper un viejo paradigma. *revista fuentes el reventón energético*, 9(1). <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/2420/2753>
- giordano, n., bart, j. c. j., vaghi, a., martinotti, g., & castellan, a. (1975). structure and catalytic activity of $\text{moo}_3/\text{al}_2\text{o}_3$ systems. *j. catalysis*, 36, 81–92. [https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90012-3](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90012-3)
- guía del gas. (2019). *recobro mejorado, oportunidad para el petróleo colombiano*. octubre 13. <https://guiadelgas.com/industria/recobro-mejorado-ventana-de-oportunidad-para-el-petroleo-colombiano/>
- gutierrez, a. (2020). *agencia nacional de hidrocarburos ofrecerá hasta 40 bloques en ronda petrolera*. la república. <https://www.larepublica.co/economia/la-asociacion-nacional-de-hidrocarburos-ofrecera-hasta-40-bloques-en-la-ronda-petrolera-3092074>
- han, x., wang, a., wang, x., li, x., wang, y., & hu, y. (2013). catalytic performance of p-modified $\text{moo}_3/\text{sio}_2$ in oxidative desulfurization by cumene hydroperoxide. *catalysis communications*, 42, 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.07.027>
- hao, d., hao, l., deng, c., ren, w., guo, c., & hongying, l. (2019). removal of dibenzothiophene from diesels by extraction and catalytic oxidation with acetamide-based deep eutectic solvents. *chemical engineering and technology*, 42(6), 1276–1282. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800594>
- heilig, m. l. (1971). united states patent office. en *acm siggraph computer graphics*. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>
- iborra, m., tejero, j., & cunill, f. (2013). reactores multifásicos apuntes montserrat iborra. en *universitat de barcelona*. http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/33262/1/apuntes_rm.pdf

- ideam. (2014). *agentes precursores de la lluvia ácida*. <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/los-agentes-precursores-de-la-lluvia-acida>
- ismagilov, z., yashnik, s., kerzhentsev, m., parmon, v., bourane, a., al-shahrani, f. m., hajji, a. a., & koseoglu, o. r. (2011). oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels. *catalysis reviews - science and engineering*, 53(3), 199–255. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>
- ito, e., & van veen, j. a. r. (2006). on novel processes for removing sulphur from refinery streams. *catalysis today*, 116(4), 446–460. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.040>
- javadli, r., & de klerk, a. (2012). desulfurization of heavy oil. *appl petrochem res*, 1(0), 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
- jeong, k. e., kim, t. w., kim, j. w., chae, h. j., kim, c. u., park, y. k., & jeong, s. y. (2013). selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel. *korean journal of chemical engineering*, 30(3), 509–517. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0025-8>
- jiang, z., lü, h., zhang, y., & li, c. (2011). oxidative desulfurization of fuel oils. *cuihua xuebao/chinese journal of catalysis*, 32(5), 707–715. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(10\)60246-x](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(10)60246-x)
- kuznetsova, l. i., detusheva, l. g., kuznetsov, n. i., duplyakin, v. k., & likholobov, v. a. (2008). liquid-phase oxidation of benzothiophene and dibenzothiophene by cumyl hydroperoxide in the presence of catalysts based on supported metal oxides. *kinetics and catalysis*, 49(5), 644–652. <https://doi.org/10.1134/s002315840805008x>
- li, s. w., wang, w., & zhao, j. s. (2020). catalytic oxidation of dbt for ultra-deep desulfurization under moo₃ modified magnetic catalyst: the comparison influence on various morphologies of moo₃. *applied catalysis a: general*, 602(january). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117671>
- li, x., zhu, h., wang, a., wang, y., & chen, y. (2013). oxidative desulfurization of dibenzothiophene over tungsten oxides supported on sio₂ and γ -al₂o₃. *chemistry letters*, 42(1), 8–10. <https://doi.org/10.1246/cl.2013.8>

- licini, g., conte, v., coletti, a., mba, m., & zonta, c. (2011). recent advances in vanadium catalyzed oxygen transfer reactions. *coordination chemistry reviews*, 255(19–20), 2345–2357. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.004>
- malka, k., & tatibou, j. (1998). a two-step preparation of silica-supported calcium-molybdenum catalysts. *journal of catalysis*, 212, 204–212. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2007>
- merck millipore. (2020). *merck*. precios y cantidades. <https://www.merckmillipore.com/co/es>
- mettler toledo. (s/f). *reacciones catalizadas acelerar las reacciones químicas con un catalizador*. https://www.mt.com/es/es/home/applications/11_autochem_applications/12_reactionanalysis/catalytic-reactions.html
- ministerio de minas y energía. (2017). *perfiles-crudo*. eiti. <http://www.eiticolombia.gov.co/es/informes-eiti/informe-2077/perfiles-hidrocarburos/perfiles-crudo/>
- norma nacional de calidad de combustibles diesel y biodiesel, pub. l. no. 1076 de 2015, 1 (2018). https://www.minenergia.gov.co/documents/10192/24104363/analisis+de+impacto+normativo+06062019_minambiente+%28gmr%29_gau2+%281%29.pdf/f9c3b013-ba0c-48cb-b617-a8b6561bc3a7#:~:text=a nivel internacional%2c se ha,2022 se encuentra alcanzar un
- ministerio de minas y energía. (2020). *reservas probadas de petróleo en colombia aumentaron a 6,3 años al cierre de 2019*. <https://id.presidencia.gov.co/paginas/prensa/2020/reservas-probadas-de-petroleo-en-colombia-aumentaron-a-6-3-anios-al-cierre-de-2019-200430.aspx#:~:text=en las regiones-,reservas probadas de petróleo en colombia aumentaron a 6,años al cierre de 2019&text=>
- mjalli, f. s., ahmed, o. u., al-wahaibi, t., al-wahaibi, y., & alnashef, i. m. (2014). deep oxidative desulfurization of liquid fuels. *reviews in chemical engineering*, 30(4), 337–378. <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0001>
- murata, s., murata, k., kidena, k., & nomura, m. (2003). oxidative desulfurization of diesel fuels by molecular oxygen. *acs division of fuel chemistry, preprints*, 48, 1–2. https://www.researchgate.net/publication/267858810_oxidative_desulfurization_of_diesel_f

uels_by_molecular_oxygen

- 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 and fuels*, 18(1), 116–121. <https://doi.org/10.1021/ef034001z>
- nanfang, t., zongxuan, j., & can, l. (2014, noviembre). oxidation of refractory sulfur-containing compounds with molecular oxygen catalyzed by vanadoperiodate. *green chemistry*, 0, 1–3. <https://doi.org/10.1039/b000000x>
- osman industries. (s/f). *manual de cálculos planta de producción de cloruro de vinilo* (capítulo 11). https://ddd.uab.cat/pub/tfg/2018/199194/tfg_osmanindustries_parte11.pdf
- 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 and fuels*, 14(6), 1232–1239. <https://doi.org/10.1021/ef000096i>
- ramírez-verduzco, l. f., de los reyes, j. a., & torres-garcía, e. (2008). solvent effect in homogeneous and heterogeneous reactions to remove dibenzothiophene by an oxidation-extraction scheme. *industrial and engineering chemistry research*, 47(15), 5353–5361. <https://doi.org/10.1021/ie701692r>
- ramirez, h. b., ruíz cañas, m. c., & muñoz navarro, s. f. (2013). cinética de procesos de combustión in situ: una discusión de los modelos cinéticos. *revista fuentes el reventón energético*, 12(1), 5–16. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/4279/4575>
- safa, m. a., & ma, x. (2016). oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over $\text{moo}_3/\text{al}_2\text{o}_3$ catalyst. *fuel*, 171, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.050>
- sajad, s., & moghbeli, m. r. (2020). allyl-3-methylimidazolium bromide (amib) functionalized polyhipe to surface immobilize $\text{h}_3\text{pw}_{12}\text{o}_{40}$ catalyst: chemical oxidation of dibenzothiophene. *reactive and functional polymers*, 146(september 2019), 104406. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104406>

- scott fogler, h. (2001). *elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (g. trujano mendoza (ed.); tercera ed, número 1). prentice hall.
<http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>
- sequera, b., moore, r. g., mehta, s. a., & ursenbach, m. g. (2010). numerical simulation of in-situ combustion experiments operated under low temperature conditions. *journal of canadian petroleum technology*, 49(1), 55–64. <https://doi.org/10.2118/132486-pa>
- sheldon, r. a. (1995). *catalytic oxidation principles and applications*. world scientific publishing co. pte. ltd.
- sigma-aldrich. (2020). *sigma-aldrich*. precios y cantidades. <https://www.sigmaaldrich.com/us-export.html>
- sundararaman, r., ma, x., & song, c. (2010). oxidative desulfurization of jet and diesel fuels using hydroperoxide generated in situ by catalytic air oxidation. en *industrial and engineering chemistry research*. <https://doi.org/10.1021/ie901812r>
- universidad de valencia. (2020). *catálisis heterogénea* (pp. 1–56).
https://www.uv.es/tunon/qfiii/nuevo_tema_5.pdf
- 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: general*, 253(1), 91–99. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(03\)00528-3](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(03)00528-3)
- wang, y., zhang, g., guan, t., xu, f., wu, j., zhou, e., wang, j., & li, k. (2020). ultra-deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by in situ carbon-supported vanadium oxides using cumene hydroperoxide as oxidant. *chemistryselect*, 5(7), 2148–2156.
<https://doi.org/10.1002/slct.201903893>
- world energy trade. (2020). *el reimpulso en 2021 de la industria petrolera de colombia*. 21 diciembre. <https://www.worldenergytrade.com/finanzas-energia/economia/el-reimpulso-en-2021-de-la-industria-petrolera-de-colombia>
- zhang, jingtong, zhu, w., li, h., jiang, w., jiang, y., huang, w., & yan, y. (2009). deep oxidative

desulfurization of fuels by fenton-like reagent in ionic liquids. *green chemistry*, *11*(11), 1801–1807. <https://doi.org/10.1039/b914130h>

zhang, juan, li, j., ren, t., hu, y., ge, j., & zhao, d. (2014). oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid. *rsc advances*, *4*(7), 1–15. <https://doi.org/10.1039/c3ra43765e>

zhang, juan, zhao, d., ma, z., & wang, y. (2010). phase-boundary photocatalytic oxidation of dibenzothiophene over amphiphilic ti-mcm-41 molecular sieve. *catalysis letters*, *138*(1–2), 111–115. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0377-1>

zhang, q., zhang, j., yang, h., dong, y., liu, y., yang, l., wei, d., wang, w., bai, l., & chen, h. (2019). efficient aerobic oxidative desulfurization over co-mo-o bimetallic oxide catalysts. *catalysis science and technology*, *9*(11), 2915–2922. <https://doi.org/10.1039/c9cy00459a>

zhou, q., fu, s., zou, m., he, y., wu, y., & wu, t. (2015). deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by magnetic moo₃/fe₃o₄. *rsc advances*, *5*(85), 69388–69393.

<https://doi.org/10.1039/c5ra11028a>