

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
IZTAPALAPA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

***" Sobre la Interacción entre  
Tiofeno y Zeolita Y "***

PRESENTA  
I. Q. Victor Manuel Rivera Arredondo



ASESORES  
Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita  
Dra. María de Lourdes Mosqueira Mondragón

SINODALES  
Dr. Luis Cedeño Caero  
M. en C. Atilano Gutierrez Carrillo

Octubre 2006

## **MIS MÁS SINCEROS AGRADECIMIENTOS**

**A mi asesor, el Doctor Gustavo Ariel Fuentes Zurita, por todo su apoyo, dedicación, tolerancia y, grandes consejos y conocimientos que compartió conmigo para la realización de este trabajo, gracias.**

**A mis asesora, la Doctora Ma. de Lourdes Mosqueira Mondragón, por sus consejos y dedicación a lo largo de la realización de este trabajo.**

**Al M. en C. Atilano Gutiérrez ya que con sus tan valiosos y atinados comentarios y sugerencias enriquecieron el contenido técnico y mejora de la presentación de este trabajo.**

**Al Dr. Luis Cedeño por dedicarle tiempo a la revisión de este trabajo para llevarlo, con sus sugerencias, a un mejor contenido.**

**A los Doctores, Sergio Gómez y Ángel Martínez, y al M. en C. Marco Antonio Vera por sus atinados comentarios, consejos y conocimiento que compartieron conmigo para el enriquecimiento de este trabajo así como para mi superación profesional.**

**Al apoyo financiero al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Proyecto 400200-5-29272U y -38049U y beca 180425) y a la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa (UAM-I) por la infraestructura proporcionada.**

# ÍNDICE

	PAG.
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
1.1 Objetivo	6
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>7</b>
2.1 Procesos Convencionales para Desulfuración	7
2.1.1 Composición de combustibles y composición de azufre en combustibles líquidos	7
2.2 Desulfuración por Adsorción	10
2.3 Interacción y Reacción de Tiofeno con Zeolitas	13
<b>3. SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
3.1 Adsorbentes	17
3.2 Caracterización de Materiales	17
3.2 Adsorción	18
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>19</b>
4.1 Capacidad de Adsorción en Zeolitas	19
4.1.1 Cinética de Adsorción	19
4.1.2 Isotermas de Adsorción	21
4.2 Especies Adsorbidas	23
4.2.1 Sitios Ácidos y Adsorción (IR)	23
4.2.2 Formación de Especies Oligoméricas (UV-Vis)	27
4.2.3 Mecanismo de Oligomerización	33
4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	35
4.3 Interacción Tiofeno – Zeolita Y	46
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>50</b>
<b>APÉNDICE (CAPACIDAD DE ADSORCIÓN)</b>	<b>55</b>

## RESUMEN

La adsorción selectiva de compuestos organosulfurados es una alternativa de proceso para alcanzar los bajos niveles de azufre requeridos en las normas de los combustibles de bajo azufre, pero hay aún mucha incertidumbre acerca de la manera en que los adsorbentes zeolíticos operan. En este trabajo se presentan resultados cuantitativos de adsorción en zeolita Y de tiofeno, usado como molécula modelo. Asimismo, se analizan de manera detallada los compuestos formados al ponerlos en contacto, permitiendo así entender mejor la química involucrada y las posibilidades reales de procesamiento. Los materiales analizados fueron zeolita Y en su forma protónica (HY), sódica (NaY) y conteniendo  $\text{MoO}_x$  (MoY).

Se determinó la capacidad de adsorción en equilibrio de tiofeno en zeolita Y a temperatura ambiente, empleando como sistema modelo tiofeno diluido en *n*-octano en el intervalo de 100-700 ppmw de S. Las concentraciones de azufre en los sólidos en equilibrio con una solución de  $4 \cdot 10^{-3}$  mmol de S/g de solución (130 ppmw), fueron 0.1, 1.7 y 1.8 mmol de S/g de zeolita Y, para la NaY, MoY y HY, respectivamente. En todos los casos las isotermas de adsorción fueron del tipo Langmuir.

La caracterización de los materiales por espectroscopía infrarroja indica que el tiofeno interactúa con los sitios ácidos Brønsted de la zeolita Y, ya que en el espectro IR de la HY desaparecen las bandas correspondientes a los sitios ácidos Brønsted ( $\sim 3650$  y  $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ ) al introducir el tiofeno.

El contacto del tiofeno con los adsorbentes causa un cambio en el color de éstos, pasando de un amarillo paja a un rojo intenso, en el caso de la HY y la MoY. La NaY pasó de un amarillo paja a un amarillo huevo. El cambio de color fue más rápido al aumentar la concentración inicial de tiofeno. Para analizar la estructura de las especies adsorbidas se recurrió a la espectroscopía UV-Vis y a RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido. En los espectros UV-Vis observamos la presencia de bandas en  $\sim 250$ ,  $\sim 340$ ,  $\sim 410$  y  $\sim 690$  nm, que asignamos a tiofeno, ditiofeno, tritiofeno y tetratiofeno, respectivamente.

Además, se observa un hombro en la región de ~500 nm, cuya asignación aún está en estudio. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido incluye señales asignables a las especies oligoméricas de tiofeno, pero además incluye señales que asignamos a especies de tipo tiol e hidrocarburos alifáticos con carbonos  $sp^3$ .

El mecanismo propuesto en este trabajo para la formación de los oligómeros de tiofeno involucra la protonación del tiofeno por la interacción entre el par electrónico libre del átomo de azufre de la molécula de tiofeno y el sitio ácido Brønsted de la zeolita Y. Esto causa un reacomodo de los dobles enlaces, formando un carbocatión en la posición  $\alpha$  del anillo de tiofeno. Esta especie después reacciona con otra molécula de tiofeno, eventualmente formando cadenas cortas de oligómeros.

Existe una segunda ruta de reacción que provoca la formación de tioles y de hidrocarburos con carbonos con hibridación  $sp^3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Consiste en la protonación del doble enlace entre los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  del anillo tiofénico. Esto es seguido de la apertura del anillo por rompimiento del enlace  $\text{S}-\text{C}_\alpha$ .

En resumen, nuestros resultados muestran que la interacción tiofeno-HY origina oligómeros catiónicos de tipo politiofeno, tioles e hidrocarburos saturados, y  $\text{H}_2\text{S}$ . La mayoría de estas especies quedan atrapadas dentro de las cavidades de la HY y no pueden ser desorbidas. Se requiere destruirlas para poder limpiar el material. Por ello la HY funciona más como un adsorbente irreversible, esto es, el adsorbente puede recobrar su capacidad de adsorción pero el adsorbato reacciona y sale transformado en especies diferentes a la adsorbida inicialmente.

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos orgánicos azufrados en combustibles líquidos (gasolina y diesel) es causante de una variedad de problemas. Al quemar los combustibles hay emisión de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), un contaminante ambiental que contribuye a la lluvia ácida. Por otro lado, la presencia de SO<sub>2</sub> afecta la operación de los convertidores catalíticos al inhibir la reacción de oxidación de CO y la reacción de reducción de NO<sup>[1]</sup>. Además, la presencia de azufre en combustibles incrementa la corrosión en equipos mecánicos<sup>[2]</sup>. Es por éstas y otras razones que se han establecido normas ambientales mundiales que ordenan la disminución de los niveles de azufre de 500 ppmw a <15 ppmw para el diesel, y en la gasolina desde 350 ppmw hasta <50 ppmw, para Junio del 2006 (Tablas 1.1).

**Tabla 1.1** Regulaciones de Azufre en Gasolina.

Combustible		Contenido (ppmw)	
		Promedio	Máximo
Gasolina	Premium	30 (Octubre de 2006)	80 (Octubre de 2006)
	Magna	30 (Octubre de 2008)	80 (Octubre de 2008)
Diesel		15 (Enero de 2007 ZFN y Enero 2009 Resto del País)	15 (Enero de 2007 ZFN y Enero 2009 Resto del País)

Norma-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

La remoción de compuestos que contienen azufre es una operación importante en la refinación del petróleo. Ésta es realizada en su mayor parte mediante procesos catalíticos operados a elevadas temperaturas (>300 °C) y presiones (20 – 100 atm H<sub>2</sub>), por ejemplo, usando catalizadores de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso de Hidrodesulfuración (HDS) es altamente eficiente en la remoción de tioles, sulfuros y disulfuros, pero menos efectivo en la remoción los derivados del tiofeno. Así, los compuestos azufrados que permanecen en los combustibles después de la HDS son principalmente dibenzotiofeno

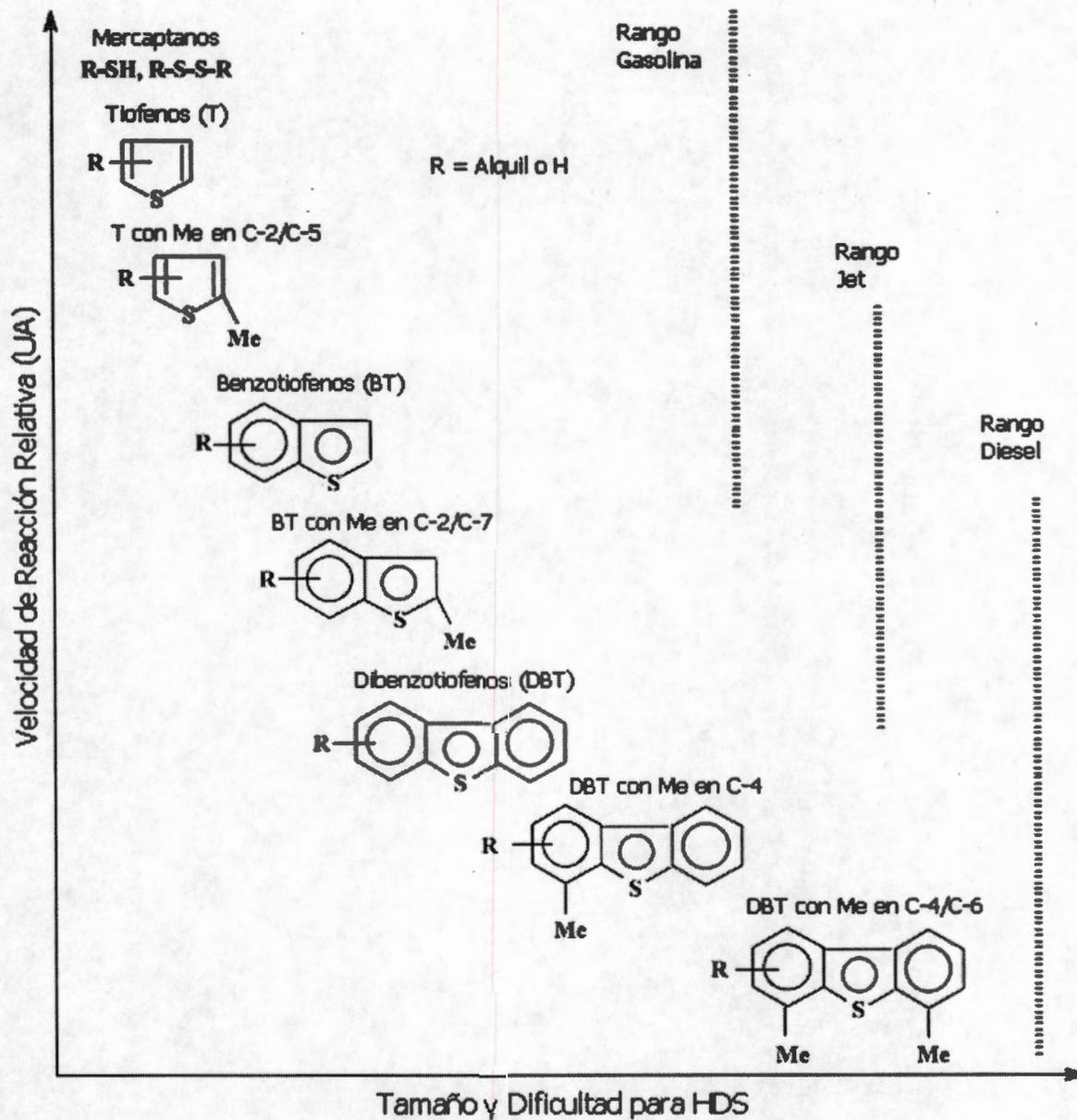


Fig. 1.1 Reactividad de varios compuestos orgánicos azufrados en HDS en función de su tamaño de anillos y posición de alquilo sustituidos en los mismos [3].

(DBT) y sus derivados alquilados. Los derivados de tiofeno menos reactivos durante la HDS son el DBT con grupos metilo en las posiciones 4- y/o 6-, es decir posiciones adyacentes al azufre (Figura 1.1) [3]. A estos compuestos se les denomina compuestos refractarios y son los que complican la Hidrodesulfuración profunda.

Además de los requisitos para sistemas convencionales, los nuevos sistemas, tales como celdas de combustible también requieren de combustibles desulfurados y, de ser posible, con un contenido de azufre nulo [4]. Por ejemplo, para utilizar gasolina o diesel comercial, los cuales son los combustibles ideales para celdas de combustible debido a su alta densidad energética, disponibilidad, seguridad y facilidad de almacenamiento, la concentración de azufre preferentemente debe de estar por abajo de 0.1-0.2 ppmw. Para disminuir el azufre contenido en el diesel de 500 hasta 15 ppmw mediante HDS, un estimado muestra que el tamaño del reactor necesita ser incrementado en un factor de 7 [5], lo cual se ve reflejado en altos costos de operación, para el caso de los catalizadores empleados actualmente. Todo esto hace de la HDS una alternativa limitada para alcanzar por sí misma las metas futuras de combustibles limpios. Para alcanzar bajos contenidos de azufre en combustibles es necesario el desarrollo de nuevos procesos, entre los cuales se estudian y desarrollan: (1) la oxidación y extracción de compuestos azufrados oxidados, mediante la reacción de oxidación en fase líquida con  $O_3$ , seguida por la separación de los compuestos azufrados oxidados; (2) Adsorción selectiva, que remueve azufre selectivamente a través de la interacción entre el adsorbente y los compuestos azufrados bajo condiciones ambiente o moderadas sin el uso de hidrogeno; (3) En el caso específico de la gasolina existe el empleo de materiales reductores de azufre en el proceso FCC, los cuales son adicionados en el proceso para promover la desintegración de compuestos azufrados.

Las investigaciones recientes [3, 6-12] sobre la adsorción selectiva de azufre se centran en procesos que se llevan a cabo a temperatura ambiente sin el uso de hidrógeno u otro gas reactivo. En general, la adsorción de compuestos azufrados se ha estudiado durante varios años, pero su utilización en combustibles líquidos se ha visto retrasada porque existe baja selectividad hacia los compuestos azufrados, dada la competencia con compuestos

aromáticos y otras especies polares presentes en las corrientes de las refinerías. El punto clave de la adsorción selectiva es diseñar materiales adsorbentes que interactúen selectivamente con los compuestos organosulfurados en presencia de un exceso de compuestos aromáticos y especies polares.

Yang *et al.* <sup>[6-11]</sup> desarrollaron materiales del tipo Cu(I)-Y y Ag-Y, en los cuales proponen que el cobre y la plata interactúan con los enlaces  $\pi$  de la molécula de tiofeno. Estos materiales, por su tipo de interacción, se ven severamente afectados en su capacidad de adsorción cuando se encuentran con corrientes que contienen alta concentración de aromáticos. Es por ello que se ha intentado desarrollar materiales en los cuales su interacción sea directa con el átomo de azufre de la molécula del tiofeno. Tal es el caso de la Ce-Y desarrollada por Song *et al.* <sup>[12]</sup> que aún sigue en investigación por el bajo intercambio iónico de la Ce con la zeolita Y (37 %).

En la mayoría de los adsorbentes desarrollados para la adsorción selectiva de azufre, como los mencionados anteriormente, se emplean zeolitas, por lo regular zeolita Y, intercambiada con metales de transición. Sin embargo, hay información discordante sobre la manera en que interactúa la molécula que contiene el azufre y el sólido. En este trabajo se emplea la zeolita Y como adsorbente y tiofeno como adsorbato. Se empleó tiofeno como compuesto modelo, para facilitar la comprensión de la interacción entre los compuestos azufrados y la zeolita Y. Se espera que esto ayudará en el desarrollo de nuevos materiales.

## 1.1 Objetivo

Analizar la interacción entre la zeolita Y, en su forma protónica y sódica, con moléculas de tiofeno, durante la adsorción en equilibrio a temperatura ambiente. Determinar la capacidad de remoción de azufre de los materiales, caracterizando también las especies adsorbidas por técnicas espectroscópicas: Infrarrojo (IR), Ultravioleta Visible (UV-Vis) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en estado sólido.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Procesos Convencionales para Desulfuración

Las restricciones ambientales vigentes sobre el contenido de azufre en combustibles líquidos han obligado a llevar a su límite a los procesos tradicionales de hidrodesulfuración (HDS), forzando también a la búsqueda y desarrollo de nuevos procesos. Una alternativa es el desarrollo de sólidos que puedan adsorber selectivamente los compuestos azufrados que no se ven afectados por HDS.

#### *2.1.1 Composición de combustibles y composición de azufre en combustibles líquidos*

La composición de los combustibles varía ampliamente dependiendo del crudo utilizado, el proceso de refinación y de la demanda y especificaciones del producto. La composición aproximada de la gasolina y el diesel se da en la Tabla 2.1 <sup>[6]</sup>. Los *n*-alcanos y los compuestos ramificados y saturados son los principales ingredientes de estos combustibles, entre el 70 y 80 % en volumen. Los principales compuestos son *n*-hexano y los ramificados C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. Los aromáticos son principalmente benceno, tolueno, xilenos y alquilbencenos, siendo entre un 20 y 30% del contenido total de los combustibles.

Los compuestos remanentes de azufre una vez terminado el proceso de HDS son principalmente dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados. Los derivados alquilados con grupos alquilo en las posiciones 4- y 6- son más difíciles de remover y son llamados especies azufradas refractarias. En la Figura 2.1 <sup>[6]</sup> se muestra un cromatograma GC-FPD para compuestos azufrados de muestras comerciales de diesel y gasolina. Los compuestos de azufre dominantes en la gasolina fueron (en orden decreciente): 3-MT, BT, T, 2-MT, y 2,4-DMT. Para el diesel fueron: 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 2,4,6-TMDBT, 3,6-DMDBT,

DBT, 2,3,7-TMBT, 2,3,5-TMBT, 2,3-DMBT, y otras especies en menor proporción. Un ejemplo de la composición de compuestos azufrados en la gasolina está en la Tabla 2.2 [6].

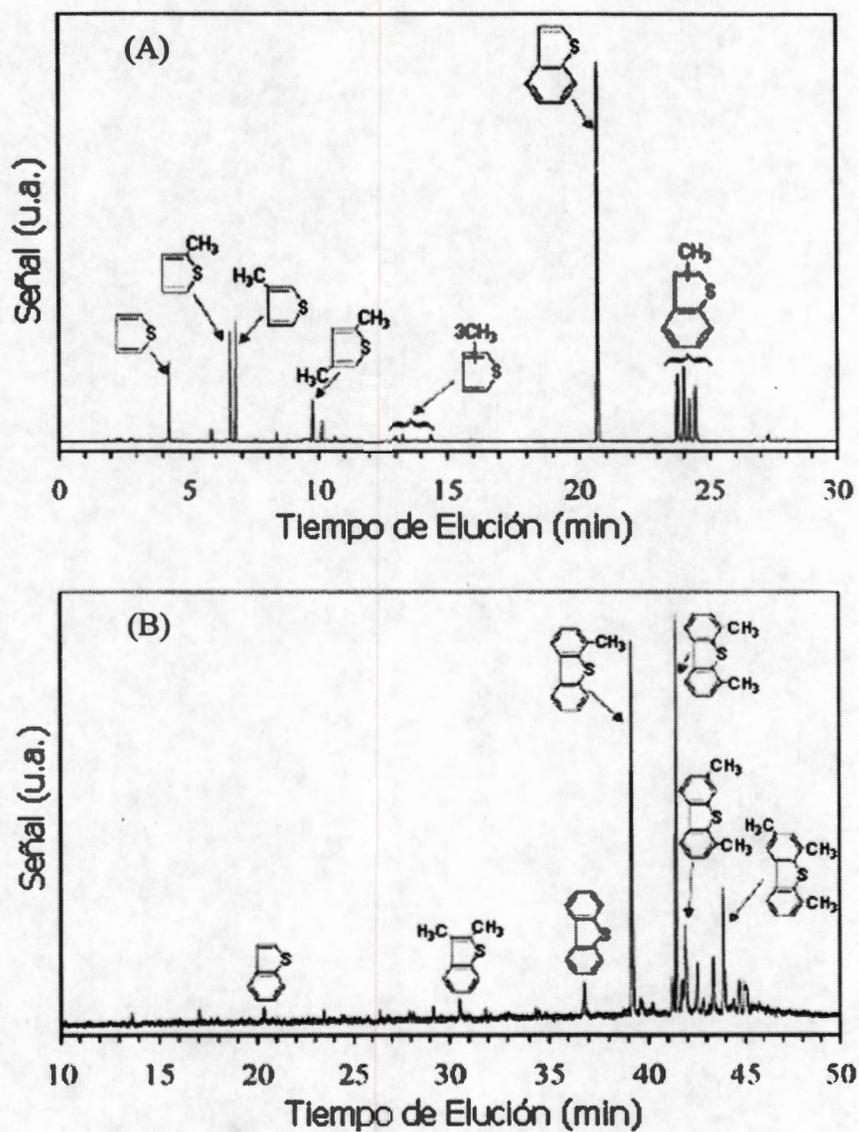
De los análisis mostrados se puede apreciar que los adsorbentes a ser desarrollados deben de tener altas afinidades hacia los compuestos dibenzotiofénicos, afinidad media hacia los aromáticos y la menor afinidad posible hacia los alcanos normales y ramificados.

**Tabla 2.1** Composición Aproximada de Combustibles (% volumen) [6].

	Gasolina	Diesel
Rango de Ebullición (°C)	40-204	232-350
Aromáticos	30.5	17
Olefinas	1.8	5
<i>n</i> -alcanos	30.3	77.4
Alcanos ramificados	32	
Cicloalcanos	5	

**Tabla 2.2** Ejemplo de heteroátomos contenidos en la gasolina FCC [6].

Compuestos	Contenido (ppmw)
Nitrógeno	16.0
Oxígeno	14.0
Mercaptanos	24.2
Sulfuros	7.3
Tiofeno	61.9
C <sub>1</sub> - Tiofeno	115.0
C <sub>2</sub> - Tiofeno	130.6
C <sub>3</sub> - Tiofeno	90.9
C <sub>4</sub> - Tiofeno	88.0
BT y DBT	238.1
Total	786.0



**Figura 2.1** Cromatogramas de GC-FPD para compuestos azufrados de gasolina (A) y diesel (B) comerciales [6].

## 2.2 Desulfuración por Adsorción

El uso de adsorbentes para la remoción de azufre data desde el uso de bauxita para adsorber mercaptanos de varias fracciones de petróleo <sup>[13]</sup>.

Las investigaciones recientes sobre adsorbentes para la desulfuración de combustibles líquidos tienden a tomar dos rutas. Una alternativa es simplemente el uso de adsorbentes comerciales (Alúmina, Sílice, Zeolita, entre otros). La otra alternativa se basa en el origen de los catalizadores de HDS. Se especula que si el adsorbente es un buen catalizador de HDS, se espera que tal adsorbente pueda formar un enlace selectivo con el átomo de azufre de los compuestos tiofénicos. En general, los adsorbentes deben de satisfacer varias condiciones <sup>[14]</sup>:

- (1) Adsorber selectivamente los compuestos tiofénicos en comparación con los demás hidrocarburos del combustible;
- (2) Tener alta capacidad de remoción de los compuestos tiofénicos;
- (3) Deben poder ser regenerables de manera sencilla; la interacción de los compuestos tiofénicos con el adsorbente debe ser lo suficientemente débil como para ser reversible. La adsorción no estará acompañada de transformaciones químicas.

Weitkamp *et al.* <sup>[15]</sup> reportaron que el tiofeno se adsorbe más selectivamente que el benceno sobre la zeolita ZSM5, basándose en la medición de curvas de ruptura en un lecho fijo. En principio, esto no es sorprendente ya que el tiofeno tiene un momento dipolar mayor (0.55 D) que el benceno (0 D).

King *et al.* <sup>[16]</sup>, basándose en los resultados obtenidos por Weitkamp, realizaron experimentos de adsorción en fase vapor en un lecho fijo para remover tiofeno (1% peso) de una mezcla con tolueno y *p*-xileno utilizando ZSM5. Aunque se observó mayor selectividad hacia el tiofeno, la capacidad de adsorción en la saturación fue baja (~1% peso). Argumentan que las bajas dimensiones de poro de la ZSM5 (5.2–5.6 Å) podrían limitar el ingreso de compuestos azufrados con más de un anillo (es decir benzotiofenos y dibenzotiofenos), los cuales están presentes en la gasolina y el diesel. Por ello sería más adecuado utilizar zeolitas con diámetro de poro y volumen de poros mayores. De hecho, Salem y Hadmid <sup>[17]</sup> indicaron que tanto la zeolita 13X como el carbón activado tienen mayor capacidad de adsorción de compuestos azufrados que la ZSM5.

Otro adsorbente que se ha estudiado es el denominado ALCOA Selexsorb<sup>®</sup>, el cual es una alúmina activada. En una aplicación específica <sup>[18]</sup>, este material fue utilizado en un proceso de adsorción a temperatura oscilante para adsorber continuamente heteroátomos a partir de mezclas de hidrocarburos. Este proceso produce gasolina FCC con un contenido máximo de azufre de 30 ppmw. La patente no menciona la cantidad de adsorbente que se requiere para producir gasolina con dicha característica.

Ma *et al.* <sup>[19,20]</sup> estudiaron la adsorción en un lecho fijo de compuestos tiofénicos a partir de turbosina y diesel, utilizando un compuesto de un metal de transición no revelado (5% en peso) soportado en gel de sílice. Este proceso lo denominaron Adsorción Selectiva para la Remoción de Compuestos Azufrados (SARS, por sus siglas en inglés). Para la turbosina obtuvieron una capacidad de adsorción en la saturación de 0.015 g de S/cm<sup>3</sup> de adsorbente. En el caso del modelo de combustible diesel (conteniendo dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno), obtuvieron una capacidad de remoción de 0.123 mol de S por mol de metal soportado en gel de sílice. Mencionan que el adsorbente desarrollado tiene mayor selectividad hacia los compuestos azufrados en los combustibles líquidos incluso cuando se trata de compuestos azufrados refractarios.

Mingels *et al.* <sup>[21]</sup> utilizaron zeolita Cu(II)-Y para remover tiofeno de una mezcla con benceno en un experimento de adsorción en un lecho fijo. La capacidad del adsorbente fue aproximadamente de 0.6 % peso de azufre a partir de un efluente con concentración de 4320 ppm de Tiofeno.

Yang y colaboradores <sup>[6-11,22]</sup> desarrollaron adsorbentes mediante intercambio iónico, reemplazando los iones Na de la zeolita Y con iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . En el último caso el  $\text{Cu}^{2+}$  se redujo posteriormente a  $\text{Cu}^+$  en una atmósfera de  $\text{H}_2$ . El producto resultante [AgY y Cu(I)Y] es capaz de producir  $17 \text{ cm}^3$  de gasolina libre de azufre por gramo de adsorbente y  $34 \text{ cm}^3$  de diesel libre de azufre por gramo de adsorbente <sup>[23]</sup>, respectivamente, llevando a los combustibles a concentraciones de azufre por debajo de una parte por millón, a temperatura y presión ambiente. Según Yang *et al.*, la zeolita con  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Ag}^+$  forma un enlace químico débil con los orbitales moleculares  $\pi$  del tiofeno y, como es sugerido por King <sup>[24]</sup>, estos tipos de enlaces son generalmente más fuertes que las interacciones de Van der Waals (dando lugar a selectividades más altas), pero a su vez son bastante débiles como para ser rotos por simple elevación ligera de la temperatura, disminución de presión o por medio de un gas de arrastre.

Song *et al.* <sup>[12]</sup> estudiaron la capacidad de adsorción de azufre en un reactor por lotes para turbosina real (JP-8) conteniendo 750 ppmw de S y para una turbosina modelo (MJF) compuesta por 170 ppmw de cada uno de los siguientes compuestos: BT, 2-MBT y 5-MBT. El estudio se hizo a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  con zeolita Y en su forma amónica intercambiada con iones de metales de transición (Cu, Ni, Zn, Pd y Ce). La zeolita  $\text{NH}_4\text{Y}$  intercambiada con ceria (Ce-Y, 38 % peso) exhibe mejor capacidad de adsorción y selectividad para la remoción de benzotiofeno y otros benzotiofenos sustituidos. Al comparar la adsorción de los compuestos azufrados con y sin enlaces  $\pi$  deslocalizados, concluyeron que los compuestos azufrados se adsorben sobre la Ce-Y vía interacción directa adsorbente-azufre en lugar de la interacción vía enlaces  $\pi$ . La capacidad de adsorción de la Ce-Y es de 10 mg/g de adsorbente en el MJF y de 4.5 mg/g de adsorbente para el caso del JP-8.

King y Li <sup>[25]</sup> compararon Cu(I)Y y Cu(II)Y en la adsorción de tiofeno empleando distintos tipos de alimentaciones, las cuales iban desde mezclas de tiofeno e iso-octano hasta mezclas que contenían 20% xileno y 1% de penteno. Llegaron a la conclusión de que el Cu(I)Y tiene 20% de mayor capacidad de adsorción que el Cu(II)Y, pero además observaron una disminución drástica en el porcentaje de remoción de azufre cuando emplearon distintos tipos de alimentación. La remoción fue de 98% y 79% para la Cu(I)Y y Cu(II)Y, respectivamente, al emplear la mezcla de iso-octano y tiofeno, disminuyendo hasta 12% para la Cu(I)Y y 0% para la Cu(II)Y cuando emplearon mezclas conteniendo 20% de xileno y 1% de penteno.

Cuando se utiliza la adsorción en fase líquida, con combustibles modelo o combustibles reales, la presencia de compuestos aromáticos y de olefinas disminuye drásticamente la capacidad de remoción de los adsorbentes. Esto da una indicación de la competencia que existe entre los aromáticos y las moléculas de tiofeno por los sitios de adsorción disponibles en los materiales. Sería una buena alternativa el obtener adsorbentes que basen la capacidad de remoción en una interacción directa del adsorbente con el átomo de azufre para evitar competencia con los compuestos aromáticos. Aun así, para el caso de la Ce-Y, en la que según Song *et al.* <sup>[12]</sup> se da una interacción directa con el azufre, la capacidad de adsorción disminuye un 55 % cuando se emplea un combustible real, lo cual muestra que el desarrollo de los adsorbentes es más complejo de lo que parece.

### 2.3 Interacción y Reacción de Tiofeno con Zeolitas

En los últimos años se ha estudiado la interacción entre el tiofeno y las diversas zeolitas a diferentes condiciones de operación. Caspar *et al.* <sup>[26]</sup> estudiaron la interacción entre el tiofeno y zeolitas ZSM5 y Na- $\beta$ , llegando a la conclusión de que las zeolitas pentasil (ZSM5 y Na- $\beta$ ) pueden ser usadas como matrices para preparar oligómeros de tiofeno de cadena corta. Los oligómeros fueron analizados por espectroscopía UV-Vis y no mencionaron el tipo de interacción química entre los oligómeros y la zeolita.

García *et al.* <sup>[27]</sup> analizaron la adsorción y reacciones superficiales de tiofeno sobre zeolita ZSM5 y SiO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La adsorción en el SiO<sub>2</sub> se da solamente en los grupos terminales SiOH. En el caso de la H-ZSM5 la interacción ocurre con grupos SiOH formados por defecto de estructura, así como con los grupos SiOHAl (sitios ácidos Brønsted). Realizaron la termodesorción a 873 K y analizaron los productos desorbidos. Durante la termodesorción ocurren en paralelo y de manera consecutiva una serie de reacciones de desintegración, ciclación, alquilación y condensación que lleva a la obtención de una gran variedad de aromáticos alquilados y anillos condensados.

Geobaldo *et al.* <sup>[28]</sup> realizaron un estudio espectroscópico Ultravioleta-Visible e Infrarrojo de las especies formadas por la interacción de tiofeno, ditiofeno y tritiofeno con zeolita Y protónica (HY), a temperatura ambiente en fase gas. Llegaron a la conclusión de que la interacción del tiofeno con la HY ocurre a través de los sitios ácidos Brønsted de la zeolita, formándose solamente oligómeros catiónicos de tiofeno, ditiofeno y tritiofeno. La cantidad de éstos aumentó a medida que aumentaba el tiempo de contacto.

Saintigny *et al.* <sup>[29]</sup> estudiaron teóricamente la desulfuración de tiofeno mediante un catalizador ácido. Se empleó un modelo de zeolita H<sub>3</sub>SiOHAl(OH)<sub>2</sub>OSiH<sub>3</sub>, denominado 3TOH, como catalizador para llevar a cabo la desintegración de tiofeno en presencia y ausencia de hidrógeno. El interés principal era el obtener tendencias cualitativas de la interacción del tiofeno con 3TOH que pudieran ayudar a explicar resultados experimentales. Determinaron que la presencia de hidrógeno no afecta significativamente las barreras de activación para que ocurra desintegración del tiofeno. La interacción entre tiofeno y 3TOH en ausencia de hidrógeno conduce a la formación de butadieno y H<sub>2</sub>S, y en presencia de hidrógeno forma butadieno y H<sub>2</sub>S. Cabe mencionar que el modelo de zeolita empleado no cuenta con sitios Brønsted cercanos ni existe exceso de tiofeno durante la simulación del proceso de interacción, lo que podría modificar los productos resultantes.

Sahn *et al.* <sup>[30]</sup> proponen un aditivo compuesto de un óxido mixto, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como soporte y adsorbente selectivo, y a la zeolita USY como catalizador para desintegrar compuestos azufrados en el proceso FCC. El azufre proveniente de la gasolina que se

obtiene del proceso FCC aporta cerca del 90% del azufre total de la mezcla de gasolinas (reformada, alquilada, etc.), por lo que ellos enfocan su estudio a este proceso. El óxido mixto tiene la función de adsorber selectivamente los compuestos azufrados de la gasolina destilada para su posterior desintegración, ya que en opinión de Wormsbecher <sup>[31]</sup> las especies de tiofeno son bases de Lewis y se pueden adsorber sobre sitios ácidos Lewis, en este caso proporcionados por el óxido mixto. El aditivo se adiciona al sistema en la etapa de reacción-regeneración. El proceso ocurre a 400 °C y es capaz de reducir el contenido de azufre de 1650 ppmw a 288 ppmw. Concluyeron que el tiofeno se puede desintegrar sobre zeolita USY a propileno, butano, buteno y H<sub>2</sub>S.

Chica *et al.* <sup>[32]</sup> estudiaron los efectos de la estructura de la zeolita y su contenido de aluminio sobre la adsorción, desorción y reacciones superficiales del tiofeno, empleando zeolitas H-ZSM5, H-Beta y HY con distintas relaciones Si/Al. La adsorción se hizo en fase gas a 363 K dentro de un lecho empacado. La estequiometría de la adsorción fue mayor a la unidad (1.05, 1.11 y 1.18 tiofeno/Al para la H-ZSM5, H-Beta y HY respectivamente), independientemente de la relación Si/Al en la estructura zeolítica. Se forman oligómeros de tiofeno durante el proceso de adsorción y la cantidad de éstos aumenta a medida que incrementa el volumen de poro. El tratamiento térmico de los sólidos (0.42 K/s hasta 776 K y luego constante por 1 h) en He o H<sub>2</sub>, después del proceso de adsorción, conduce a la destrucción de los oligómeros de tiofeno adsorbidos, produciendo la emisión simultánea de tiofeno. A medida que la temperatura aumenta se forman especies insaturadas residuales. A temperaturas mayores a 520 K estas especies insaturadas conducen a la formación de arenos y alquenos utilizando átomos de hidrógeno provenientes de la deshidrogenación de las especies co-adsorbidas (cuando no se ocupa H<sub>2</sub> como gas de arrastre) o del H<sub>2</sub> que se emplea como gas de arrastre. La formación de arenos y alquenos aumenta con el contenido de Al y la disminución del tamaño de los canales.

De lo reportado en la literatura se sabe que al poner en contacto tiofeno con HY a temperatura ambiente en fase gaseosa hay formación de oligómeros de tiofeno <sup>[26, 28]</sup>. Se propone también que las mismas especies se forman a temperaturas mayores al interactuar

en fase líquida <sup>[26, 30, 32]</sup>, además se reporta la formación de otras especies como arenos, alquenos y H<sub>2</sub>S.

A pesar que se han analizado directamente las especies formadas durante la interacción entre tiofeno y zeolita Y a temperatura ambiente, por Geobaldo *et al.* <sup>[28]</sup> y Caspar *et al.* <sup>[26]</sup>, mediante algunas técnicas espectroscópicas (UV-Vis e IR), en el presente trabajo se empleó también RMN de <sup>13</sup>C en estado sólido para tratar de tener una definición estructural más precisa de dichas especies.

### 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

#### 3.1 Adsorbentes

Se utilizó Zeolita Y amónica (*UOP Y-84 molecular sieves* Si/Al = 1.6). La zeolita amónica fue calcinada a 450°C por 24 horas en un horno de temperatura programable (Advantec KM-280 Electric Muffle Furnaces 393) en aire estático a presión atmosférica, para obtener zeolita Y en forma protónica (muestras HY). También se utilizó en forma sódica, obtenida mediante tres intercambios iónicos con una solución 0.01 M de NaNO<sub>3</sub>. Para ello se puso en contacto la zeolita protónica con la solución de NaNO<sub>3</sub> (0.01M) en agitación constante durante 24 horas, se filtró la solución y se lavó con el doble de volumen de agua deionizada (muestras NaY).

Además, se sintetizaron adsorbentes a partir de MoO<sub>3</sub> (99.5%; Aldrich) y Zeolita Y amónica (*UOP Y-84*, Si/Al = 1.6) mediante la técnica de mojado sólido-sólido [33-35]. Estas muestras se prepararon mezclando mecánicamente el soporte (Zeolita HY) con 5% en peso de MoO<sub>3</sub> en un mortero de ágata (muestras MoY).

Todos los materiales obtenidos se activaron térmicamente a 450 °C durante 24 horas en un horno de temperatura programable (Advantec KM-280 Electric Muffle Furnaces 393) en aire estático a presión atmosférica. Al término de la activación los sólidos se enfriaron hasta temperatura ambiente antes de ser utilizados.

#### 3.2 Caracterización de Materiales

Con el fin de identificar los sitios de adsorción en los materiales adsorbentes se utilizó espectroscopía infrarrojo a temperatura ambiente en el modo de reflectancia difusa con un espectrómetro Bruker IFS 66 FTIR con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

El análisis ultravioleta-visible de las muestras sin diluir se hizo por reflectancia difusa en un espectrómetro UV-Vis (Varian Cary 5) con una resolución de 0.5 nm, con el propósito de identificar las especies formadas durante el proceso de adsorción de tiofeno.

Para corroborar y tratar de hacer una deducción estructural más específica de las especies formadas en los materiales adsorbentes se recurrió a la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido en un espectrómetro RMN (Bruker) de 300 MHz modelo ASX 300. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos a 75.47 MHz con un Probe 4 mm CP-MAS, 31P-15N, con una velocidad de giro de 5 KHz por la técnica CPMAS con un pulso de contacto de 1 ms y un tiempo de repetición de 6 s.

### 3.3 Adsorción

La solución problema se preparó con tiofeno (Aldrich 99%) disuelto en *n*-Octano (99%, J. T. Baker). La concentración de azufre se varió desde 100 hasta 700 ppmw. Se determinó la capacidad de remoción de azufre de los adsorbentes (HY, NaY y MoY) mediante la adsorción en equilibrio a temperatura ambiente con la solución problema, colocando los adsorbentes dentro de matraces Erlenmeyer de 25 ml, sellados herméticamente con una septa de teflón, y se agitaron constantemente a lo largo del proceso de adsorción. El contenido de azufre de las soluciones fue medido después de dos horas de agitación por titulación potenciométrica en el equipo *Total Sulfur Analyzer Model TS-03* (Mitsubishi) operado en el modo de inyección a velocidad constante (CRI mode).

Los tres adsorbentes (HY, NaY y MoY) se pusieron en contacto con las soluciones problema a distintas concentración de azufre (100 – 700 ppmwS), siendo la identificación de cada muestra el código del adsorbente seguido de la cantidad en partes por millón de azufre inicial en la solución; HY100, zeolita Y protónica (HY) puesta en contacto con una solución problema con 100 ppmwS, utilizando esta misma secuencia de identificación para todos los demás adsorbentes.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la experimentación y análisis teórico de este estudio. En principio se muestra la cinética de adsorción de tiofeno sobre la zeolita Y protónica (HY), para con ello obtener el tiempo necesario para que la interacción solución-material alcance el equilibrio. Después se muestran las capacidades de adsorción de los materiales empleados en este estudio (HY, NaY y MoY) con sus respectivas isothermas de adsorción. En la segunda parte se analizan los sitios de adsorción y las posibles estructuras formadas durante la interacción del tiofeno con la HY y NaY, mediante técnicas espectroscópicas (IR, UV-Vis y RMN). Por último, se da un análisis resumido de la interacción entre tiofeno – Zeolita Y.

### 4.1 Capacidad de Adsorción en Zeolitas

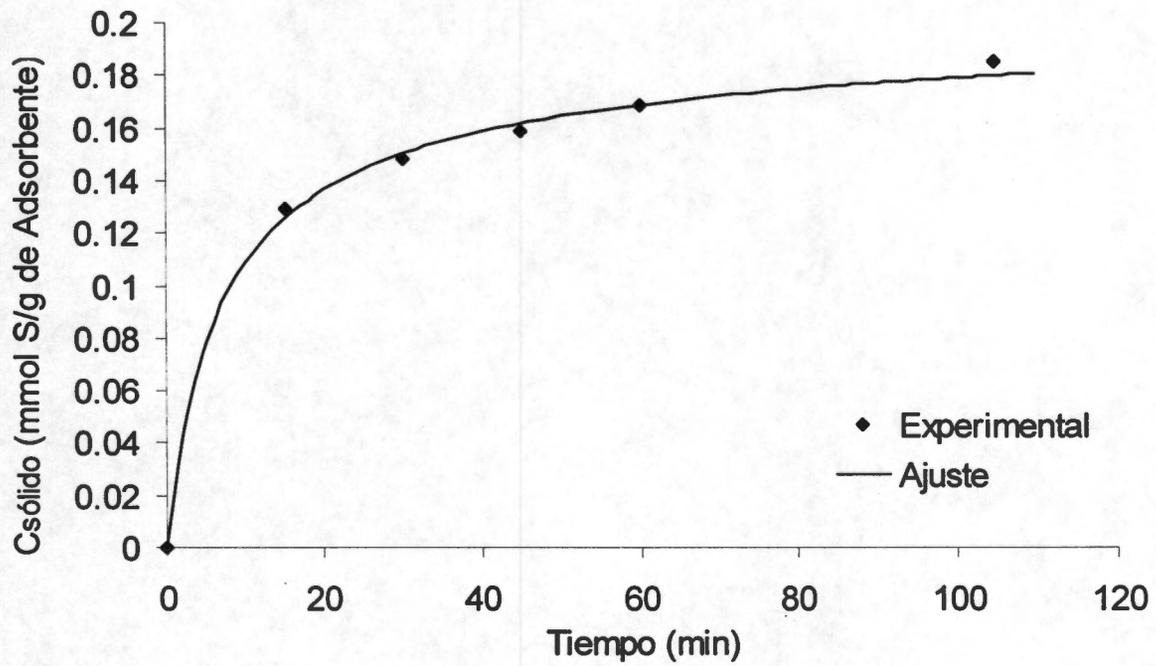
#### 4.1.1 Cinética de Adsorción

Para determinar el tiempo necesario para que la adsorción alcance el equilibrio, se midió la cinética de adsorción en la HY utilizando una solución con 100 ppmw de Azufre. Los resultados se presentan en la Figura 4.1. Los datos fueron ajustados con la ecuación:

$$\frac{dC_{ADS}}{dt} = K_{ADS} (C_{ADS}^{\infty} - C_{ADS})^n$$

donde

- $C_{ADS}$  → Concentración de azufre en el sólido [mmol de S en sólido/g de zeolita Y]
- $t$  → Tiempo [minutos]
- $K_{ADS}$  → Constante de Adsorción [1/minutos]
- $C_{ADS}^{\infty}$  → Concentración de azufre en el sólido en equilibrio [mmol de S en sólido/g de zeolita Y]



**Figura 4.1** Cinética de adsorción de tiofeno de una muestra de HY en contacto con una solución con contenido inicial de 100 ppmw de azufre, a temperatura ambiente. (♦ datos experimentales, — curva de ajuste).

La ecuación obtenida para el ajuste de los datos experimentales es:

$$\frac{dC_{ADS}}{dt} = 1.778454(0.2087 - C_{ADS})^{2.61563}$$

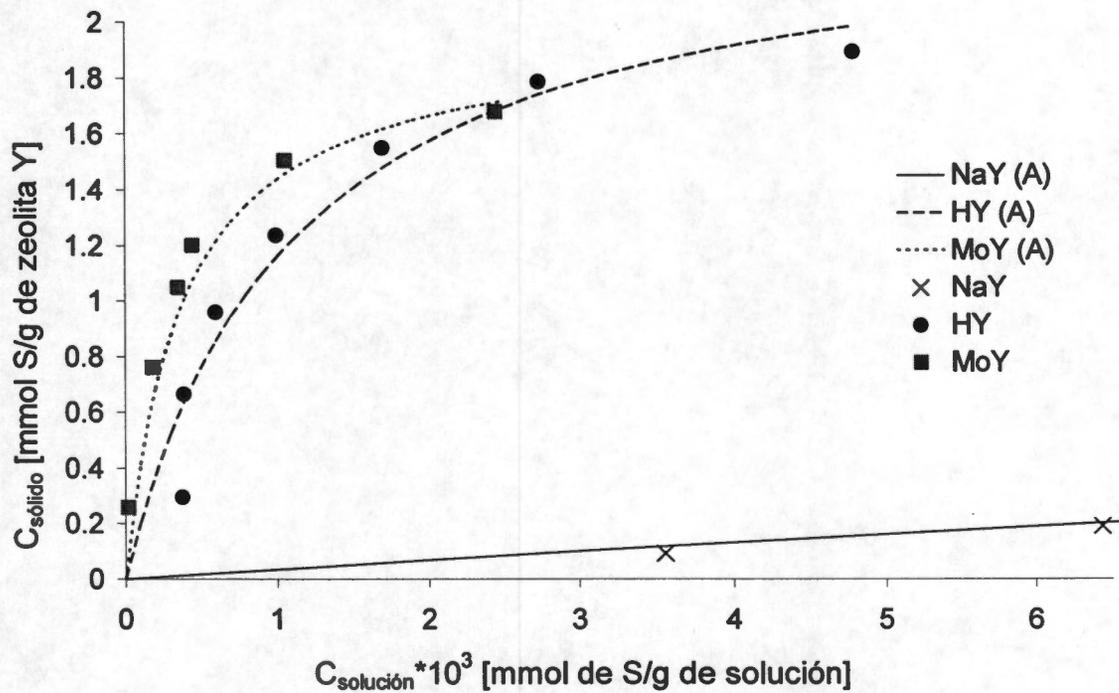
Basados en la cinética de adsorción se decidió que para que se alcance el equilibrio en el proceso de adsorción es suficiente esperar dos horas.

#### 4.1.2 Isotermas de Adsorción

En el apéndice A se proporcionan los datos para la capacidad de remoción de azufre de cada material, HY, NaY y MoY, a partir de 10 ml de una solución de concentración inicial estandarizada. En la Figura 4.2 se muestran las isotermas de adsorción y su respectivo ajuste con la isoterma de Langmuir. La concentración de azufre en el sólido en equilibrio con una solución de  $4 \cdot 10^{-3}$  mmol de S/g de solución, fue de 0.1, 1.7 y 1.8 mmol de S/g de zeolita Y, para la NaY, la MoY y la HY, respectivamente. Dado que la NaY prácticamente no tiene sitios ácidos Brønsted estructurales comparada con la HY, esto sugiere que el tiofeno se adsorbe en la HY por medio de la interacción con sus sitios ácidos Brønsted.

De estas observaciones se puede anticipar que las especies de Molibdeno al ser introducidas por mojado sólido-sólido en la HY no se intercambian directamente con los sitios ácidos Brønsted, y no tienen interacción importante con el tiofeno. Esas especies sólo provocan la disminución del volumen de poro del material, como se reporta en el estudio realizado por Mosqueira <sup>[36]</sup>.

Los datos de adsorción para los tres adsorbentes se ajustan con la isoterma de Langmuir (Figura 4.2). Un supuesto importante de esta isoterma es el que la adsorción sea uniforme, en otras palabras, que todos los sitios de adsorción tengan la misma energía de interacción con las moléculas del adsorbato <sup>[37]</sup>. Además, cuando existe quimisorción la isoterma correcta es generalmente la de Langmuir, debido a que hay un número finito de sitios de adsorción con energía de interacción similar.



**Figura 4.2** Isothermas de Adsorción. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas sus respectivos ajustes con la isoterma de Langmuir [(A) Ajuste].

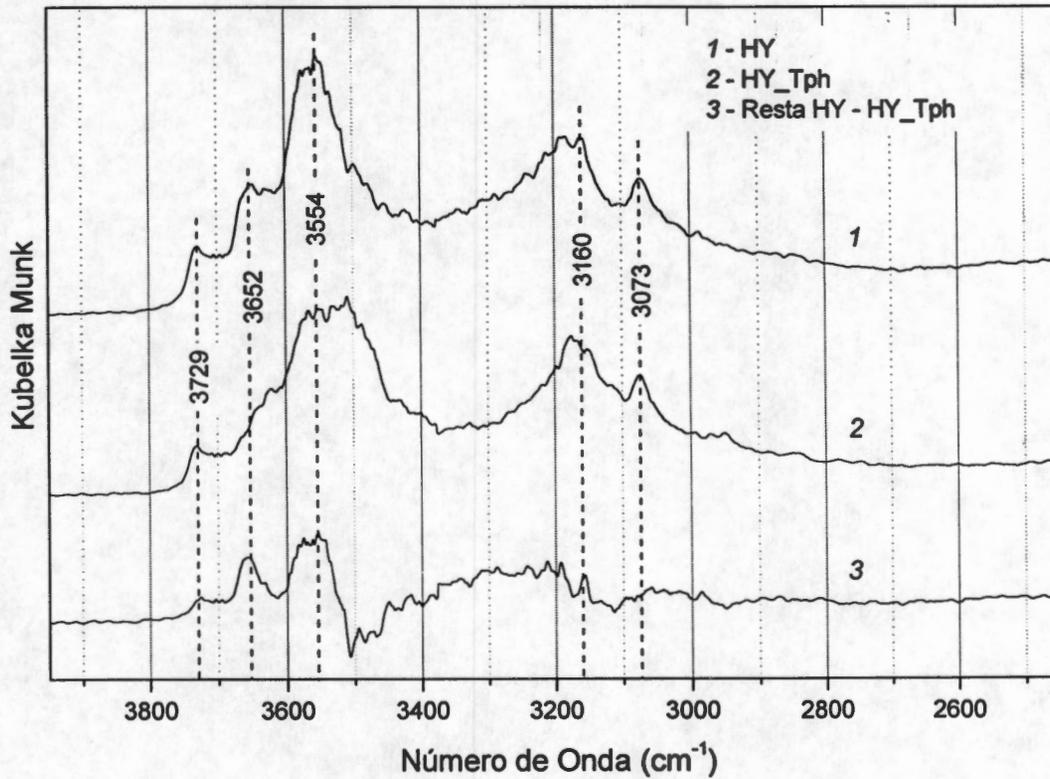
## 4.2 Especies Adsorbidas

### 4.2.1 Sitios Ácidos y Adsorción (IR)

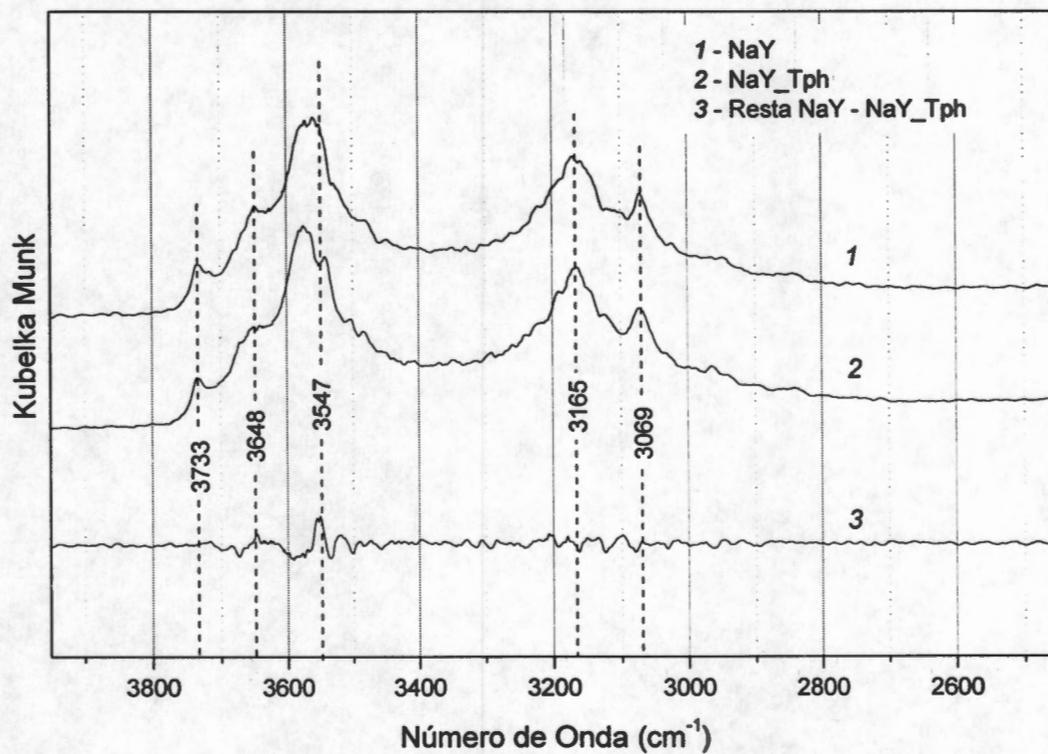
Las muestras de zeolita se analizaron por espectroscopía IR con el fin de determinar si los sitios ácidos Brönsted son los sitios de adsorción del tiofeno. Las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 muestran los espectros de IR correspondientes a la HY, NaY y MoY, respectivamente. En estas Figuras se muestra el espectro IR del adsorbente (HY, NaY y MoY), el espectro IR del adsorbente después del proceso de adsorción de tiofeno (HY\_Tph, NaY\_Tph y MoY\_Tph) y la resta correspondiente.

Las bandas correspondientes a los sitios ácidos Brönsted de la zeolita HY (sitios ácidos Brönsted en la supercavidad,  $\sim 3652 \text{ cm}^{-1}$ ; y en la cavidad sodalita,  $\sim 3554 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[38-42]</sup> desaparecen, Figura 4.3. En el caso de la NaY desaparecen pequeñas bandas alrededor de  $3648$  y  $3547 \text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes a los sitios ácidos Brönsted mencionados anteriormente, Figura 4.4. Estas bandas aparecen en la NaY debido a que ésta se obtiene a partir de la HY por intercambio iónico (sección 3.1) y, como es sabido, el intercambio iónico no ocurre al 100% en zeolitas<sup>[38]</sup>. Esto causa que haya una fracción de sitios ácidos Brönsted remanentes en la zeolita NaY.

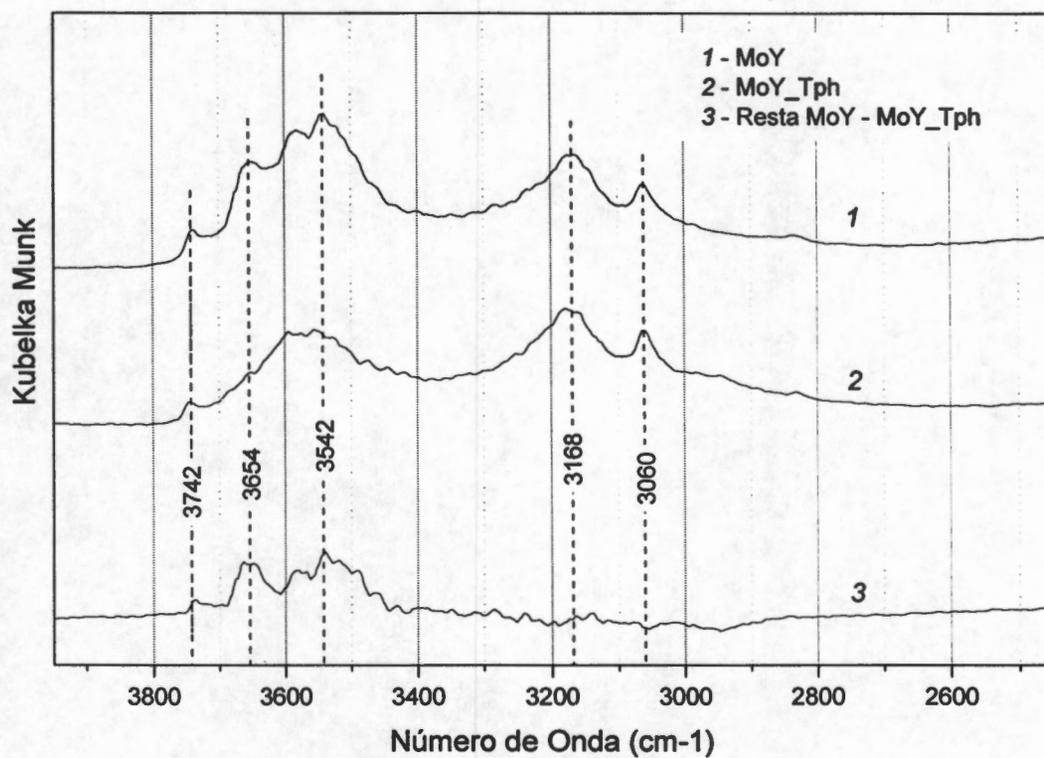
En la Figura 4.5 se presenta el espectro correspondiente a la MoY antes y después de la adsorción de tiofeno (MoY\_Tph). En el espectro correspondiente a la muestra MoY se aprecian las bandas correspondientes a los sitios ácidos Brönsted. Esto indica que los sitios ácidos Brönsted se mantienen en la muestra después de agregar  $\text{MoO}_x$  por mojado sólido-sólido, por lo que las especies no se intercambian con los sitios ácidos Brönsted. Por otro lado, los resultados cuantitativos muestran entonces que las moléculas de tiofeno no interaccionan de manera apreciable con la especie de molibdeno, haciéndolo sólo con los sitios ácidos Brönsted. Esto se aprecia en el espectro de la muestra MoY\_Tph (después de la adsorción de tiofeno), ya que las bandas correspondientes a los sitios ácidos Brönsted desaparecen.



**Figura 4.3** Espectro IR: Zeolita-Y protónica (HY), Zeolita-Y protónica después de la adsorción de tiofeno (HY\_Tph) y la resta de estos dos espectros. (Las bandas en 3160 y 3073  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a bandas de vibración o deformación de  $\text{NH}_4^+$ )<sup>[40]</sup>

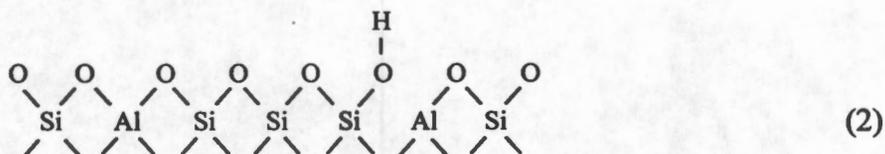
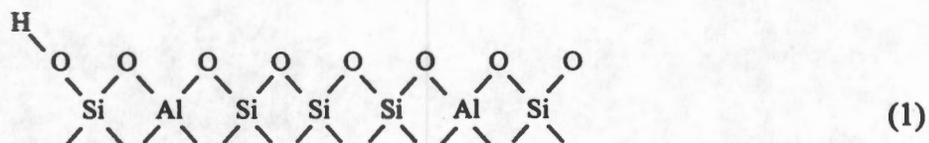


**Figura 4.4** Espectro IR: Zeolita-Y sódica (NaY), Zeolita-Y sódica después de la adsorción de tiofeno (NaY\_Tph) y la resta de estos dos espectros. (Las bandas en 3165 y 3069 cm<sup>-1</sup>, corresponden a bandas de vibración o deformación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sup>[40]</sup>



**Figura 4.5** Espectro IR: Zeolita-Y con especies de Molibdeno (MoY), Zeolita-Y con especies de Molibdeno después de la adsorción de tiofeno (MoY\_Tph) y la resta de estos dos espectros. (Las bandas en 3168 y 3060 cm<sup>-1</sup>, corresponden a bandas de vibración o deformación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sup>[40]</sup>

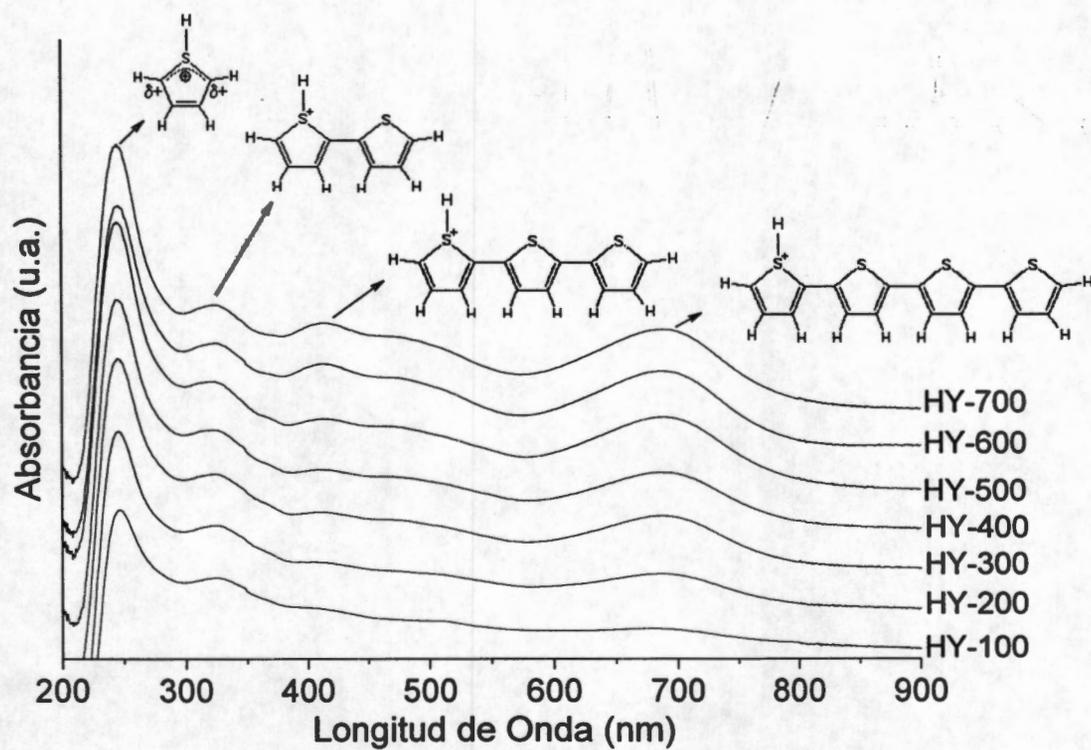
La banda que permanece constante en la región de los grupos OH ( $\sim 3730 \text{ cm}^{-1}$ ), corresponde a grupos silanol terminales y formados por defectos estructurales (Figura 4.6). Éstos son centros ácidos muy débiles y no interactúan con el tiofeno. Lo anterior confirma que el tiofeno interactúa con los sitios ácidos Brønsted de la HY, de conformidad con lo reportado en la literatura <sup>[27, 28, 30, 32]</sup>.



**Figura 4.6** Grupos silanol en zeolita Y protónica, (1) grupos silanol terminales, (2) grupos silanol por defecto estructural <sup>[40, 42]</sup>.

#### 4.2.2 Formación de Especies Oligoméricas (UV-Vis)

Se caracterizaron los materiales mediante espectroscopía UV-Vis para obtener información de la estructura de las especies adsorbidas en las zeolitas HY y NaY. De acuerdo a los resultados anteriores la MoY funciona como la HY debido a que las especies de Mo sólo están depositadas superficialmente y no tienen interacción importante con el tiofeno, por lo que no ahondamos en su caracterización. En las Figuras 4.7 y 4.9 se presentan los espectros UV-Vis correspondientes a la HY y a la NaY una vez que se pusieron en contacto con tiofeno. La Figura 4.8 muestra un análisis de desconvolución en funciones lorentzianas del espectro UV-Vis de la muestra HY-700.



**Figura 4.7** Espectro UV-Vis: Zeolita Y Protónica (HY) después de la adsorción de tiofeno (HY-100 – 700). A estos espectros se les sustrajo el espectro de la HY.

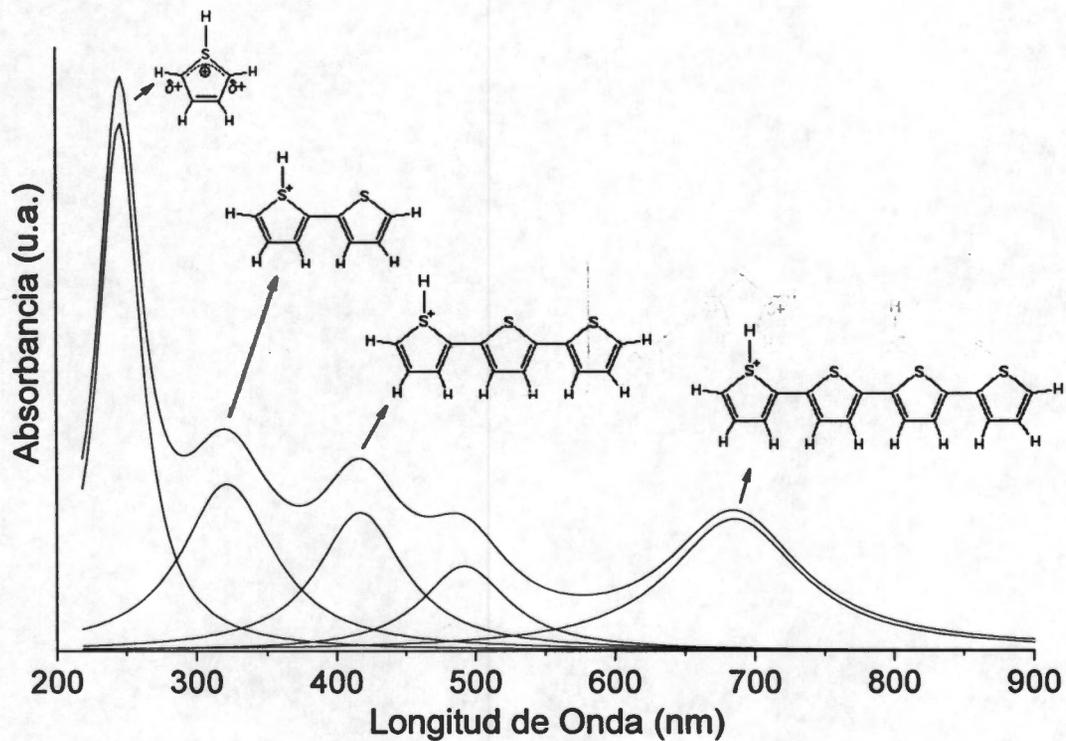
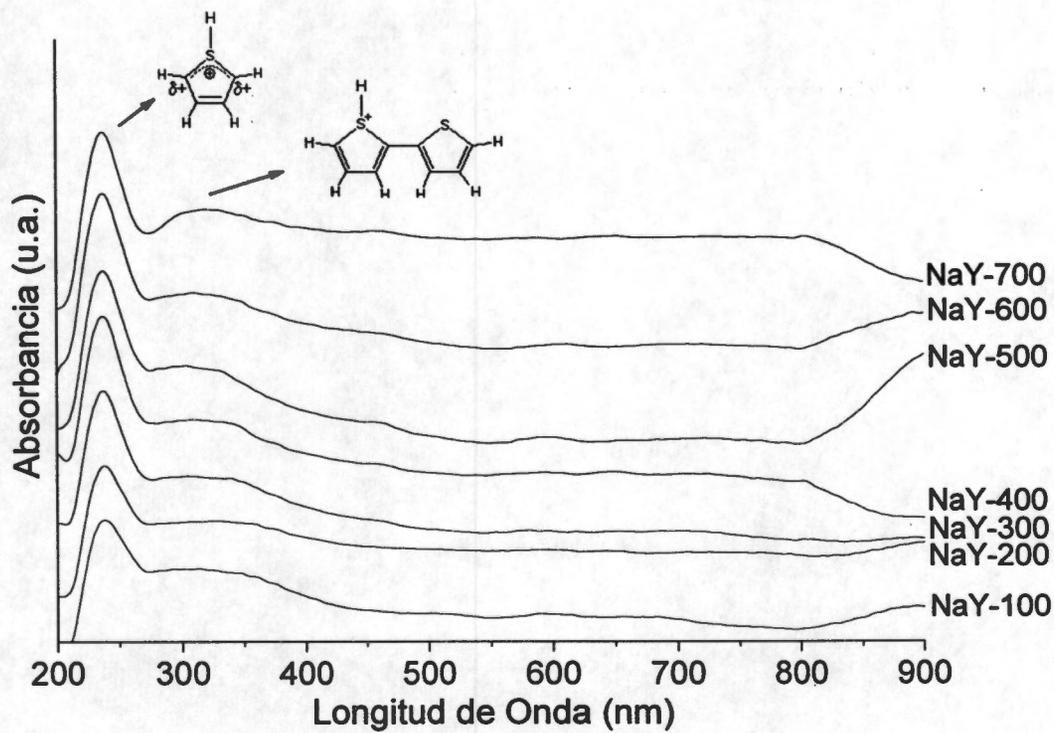


Figura 4.8 Desconvolución en funciones lorentzianas y asignación del espectro de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de la muestra HY-700.

Tabla 4.1 Tamaño de molécula del tiofeno y de sus derivados del tipo politiofeno.

Molécula	Nombre	Tamaño (Å)
	Tiofeno	4.5
	Ditiofeno	8.2
	Tritiofeno	11.7
	Tetratiofeno	15.2



**Figura 4.9** Espectro UV-Vis: Zeolita Y Sódica (NaY) después de la adsorción de tiofeno (NaY-100 – 700). A estos espectros se les sustrajo el espectro de la NaY.

El espectro UV-Vis de la zeolita protónica en contacto con tiofeno presentó cinco bandas de absorción (~250, ~340, ~410, ~500 y ~690 nm), las que se intensifican a medida que se incrementa la concentración inicial de tiofeno en la solución. Estas bandas concuerdan con las reportadas por Geobaldo *et al.* [28] y Caspar *et al.* [26]. Ellos indican que la banda de ~250 nm corresponde al tiofeno fisisorbido y al monómero protonado en la posición  $\alpha$  del anillo ( $C_4H_5S^+$ ), formado por la interacción del tiofeno con el sitio ácido Brønsted de la HY, Figuras 4.10 (i) y 4.11.

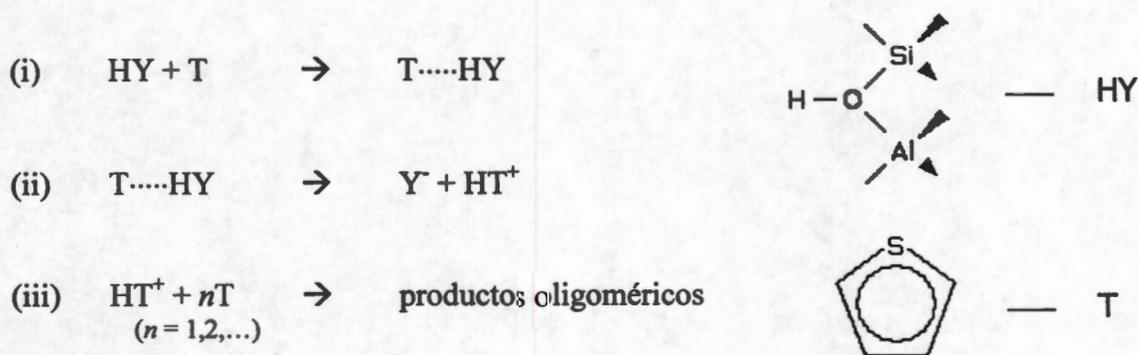


Figura 4.10 Esquema de reacción de oligomerización [28].

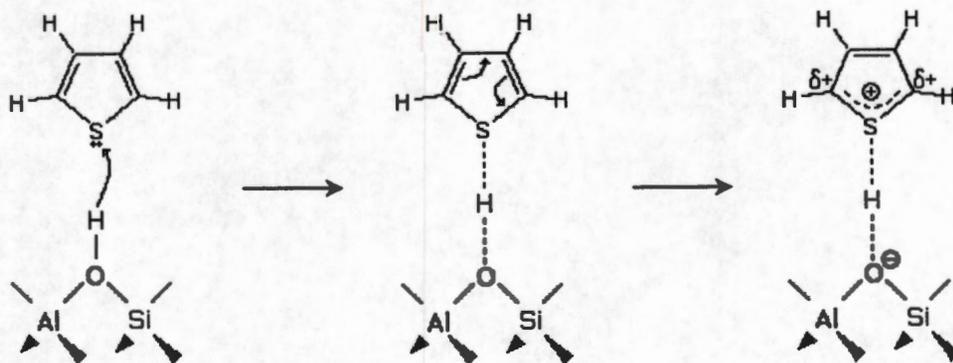


Figura 4.11 Protonación de tiofeno por HY.

La transición óptica de  $\sim 340$  (Figura 4.7), la asignamos al ditiofeno protonado ( $C_8H_7S_2^+$ ) formado por la interacción de dos moléculas de tiofeno <sup>[26, 28]</sup>. La banda de  $\sim 410$  nm a especies del tipo tritiofeno protonado ( $C_{12}H_9S_3^+$ ), mientras que la última banda ( $\sim 690$  nm) se asigna a especies de tetratiofeno protonado ( $C_{16}H_{11}S_4^+$ ) en la zeolita HY <sup>[26]</sup>. La asignación de la banda en  $\sim 500$  nm sigue en estudio. En la Figura 4.12 se muestran las estructuras mecanísticamente correctas de los cationes oligoméricos recién mencionados. Estas difieren de las propuestas en la literatura <sup>[28]</sup>, lo que se discute en la siguiente sección.

En el caso de la NaY, el espectro de UV-Vis (Figura 4.9) presenta una banda ancha en  $\sim 240$  nm, atribuible al tiofeno en su forma neutral y al tiofeno protonado. También presenta una pequeña banda en la zona de  $\sim 340$  nm, que se atribuye al ditiofeno protonado. Como se mencionó anteriormente, la NaY mantiene una fracción de sitios ácidos Brønsted, provocando la formación de este oligómero dentro de la NaY. Esto concuerda con el cambio de color de la muestra, la cual sólo alcanza un amarillo paja, sin llegar al rojo intenso que se presenta en la HY, y que se debe a especies coloridas, esto es, a oligómeros catiónicos de tiofeno. Esto confirma que en ausencia de sitios ácidos Brønsted no se forma el monómero catiónico (Figura 4.11), y por ende se inhibe la oligomerización.

Para añadir certidumbre a la discusión sobre la localización de los oligómeros, y verificar si el tamaño de las cavidades de la zeolita Y permite la formación de los oligómeros anteriormente mencionados, calculamos el tamaño de las moléculas de tiofeno y de los oligómeros de politiofeno, los datos se muestra en la Tabla 4.1. La supercavidad de la zeolita Y tiene un diámetro de  $12.5 \text{ \AA}$  y se tiene acceso a la cavidad sodalita de  $6.6 \text{ \AA}$  de diámetro por las caras hexagonales, además las supercavidades están conectadas entre si mediante poros de  $7.4 \text{ \AA}$  de diámetro <sup>[38]</sup>. Estos datos muestran que las moléculas de los oligómeros de politiofeno se pueden formar dentro las cavidades de la zeolita Y. En el caso del monómero, el dímero y el trímero se pueden formar dentro de la supercavidad, y el tetrámero necesita extenderse hasta el poro de conexión entre las supercavidades o formarse en la superficie externa.

### 4.2.3 Mecanismo de Oligomerización

Es sabido que las zeolitas ácidas pueden protonar especies poco estables [28, 44, 45] por ataque electrofílico de los sitios ácidos Brønsted sobre moléculas con enlaces  $\pi$ , por ejemplo, formando monómeros catiónicos. Estas especies protonadas pueden seguir reaccionando con el mismo monómero para producir una oligomerización secuencial. Este mecanismo sigue el esquema de reacción de oligomerización para hidrocarburos olefinicos y acetilénicos reportado por Geobaldo *et al.* [28], Bordiga *et al.* [44] y Spoto *et al.* [45] y que se muestra en la Figura 4.10.

Proponemos que protonación ocurre preferentemente por ataque al par electrónico del azufre en el anillo tiofénico (Figura 4.11). El enlace de hidrogeno de la especie T...HY es el precursor de la especie protonada (T...HY<sup>+</sup>), cuya estructura se muestra en el mecanismo de reacción en la Figura 4.11. En exceso de tiofeno las especies protonadas pueden aumentar su longitud de cadena formando oligómeros cargados positivamente (Figura 4.10 (iii)). La estructura de las especies oligoméricas protonadas presentadas en la Figura 4.12 difieren de las propuestas por Geobaldo *et al.* [28]. Consideramos que nuestro mecanismo representa correctamente la química involucrada.

La formación del ditiofeno, tritiofeno y tetratiofeno catiónicos se demuestra con el aumento en la intensidad de las bandas en ~340, ~410 y ~690 nm, respectivamente, al aumentar la concentración inicial de tiofeno (Figura 4.7). La evolución de los espectros está directamente relacionada con el color de la muestra, el cual cambia de un amarillo paja, formado inmediatamente después de poner en contacto la solución de tiofeno con la zeolita protónica (HY), a un rojo intenso después de dos horas de contacto. Este cambio de color concuerda con lo reportado por Yang *et al.* [22], Geobaldo *et al.* [28] y Pereira *et al.* [43], y es debido a las especies oligoméricas de politiofeno formadas durante la interacción de la HY con el tiofeno.

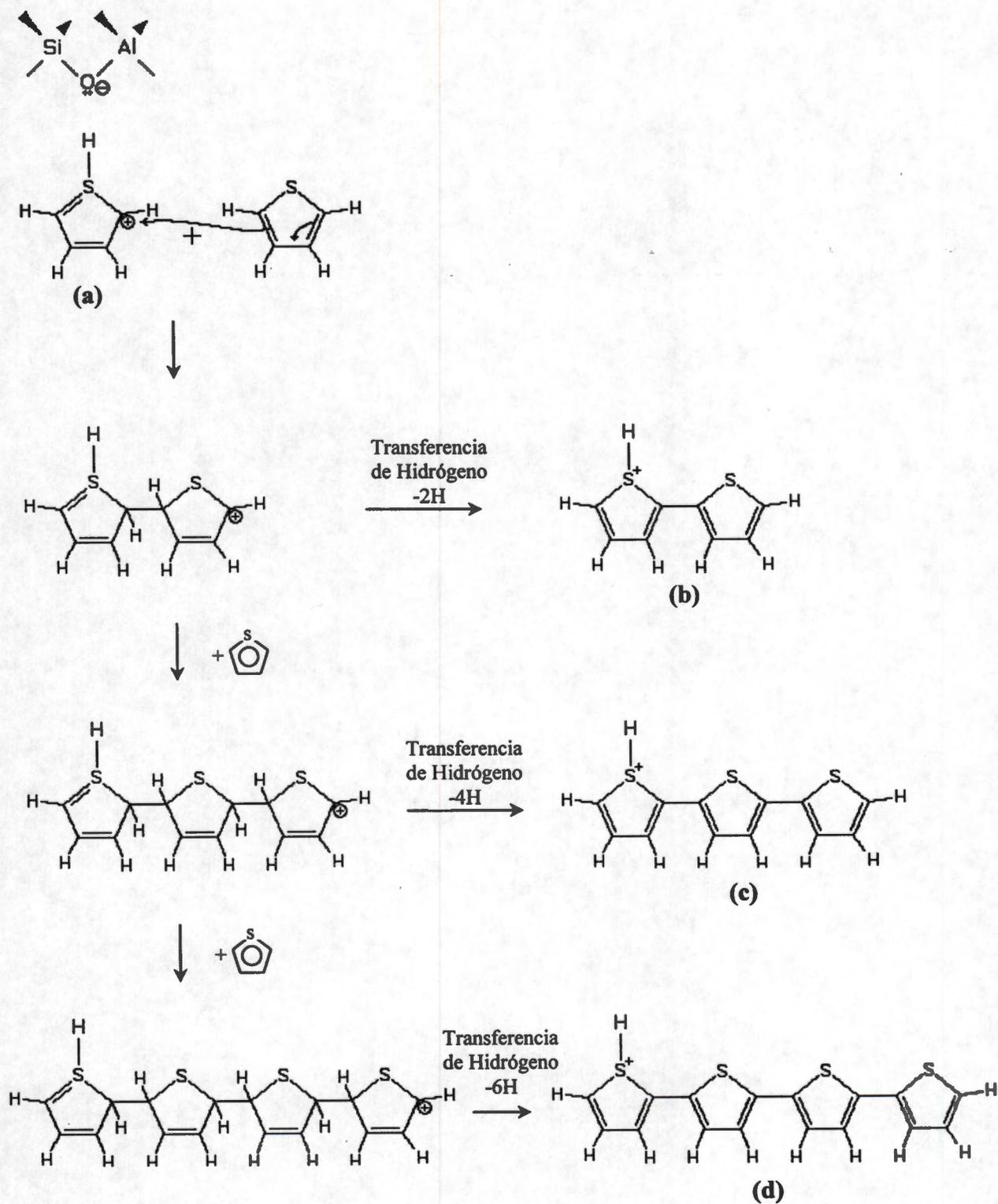


Figura 4.12 Mecanismo de Reacción de Formación de Oligómeros Catiónicos, (a)  $C_4H_5S^+$ , (b)  $C_8H_7S_2^+$ , (c)  $C_{12}H_9S_3^+$  y (d)  $C_{16}H_{11}S_4^+$ .

#### 4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para estudiar la estructura de los oligómeros de tiofeno dentro de las cavidades de la HY se recurrió a la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido ( $^{13}\text{C}$ -RMN). El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la HY obtenida después del proceso de adsorción de tiofeno se muestra en la Figura 4.13. En la Figura 4.14 se presenta la simulación de los espectros de RMN para los oligómeros de politiofeno hecha mediante el programa ACD Labs 3.5 para  $^{13}\text{C}$ -RMN; en la Tabla 4.2 se muestra la asignación de las señales correspondientes a cada carbono de la molécula. Basados en las simulaciones se puede apreciar que la señal en 125 ppm corresponde a los CH aromáticos del tiofeno y de los oligómeros de tiofeno, mientras que la señal de 144 ppm corresponde a los carbonos ipso-cuaternarios de los oligómeros de tiofeno. Sin embargo, además de las señales correspondientes al tiofeno y a sus derivados oligoméricos se observó una señal ancha en el rango de ~25 a ~50 ppm, la cuál corresponde a carbonos con hibridación  $sp^3$ . Debido al amplio rango de la señal (~25 a ~50 ppm) es complicado asignarla a moléculas de hidrocarburos específicos. Sin embargo, en el mecanismo propuesto por Shan *et. al.* [30] y Chica *et. al.* [32], Figura 4.15, se aprecia la formación de tioles por ruptura del anillo tiofénico. Esas especies reaccionan entre sí formando moléculas de hidrocarburos más complejas.

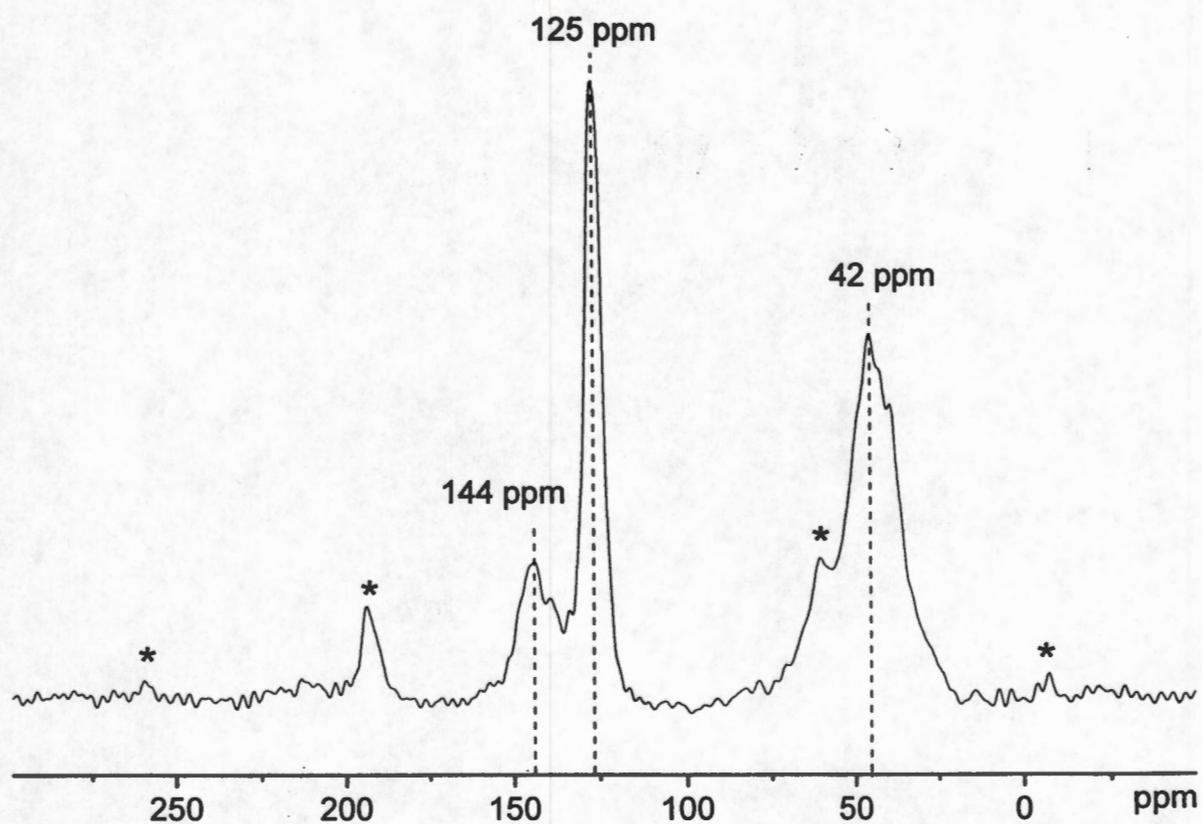
Las moléculas formadas al darse la ruptura del anillo tiofénico corresponden a tioles con dobles enlaces, pero el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la Figura 4.13 no tiene señales asignables a carbonos con dobles enlaces. Es posible que estas cadenas se saturen de hidrógeno, formando tioles con carbonos saturados, especies que son detectadas en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la Figura 4.13. El hidrógeno necesario para saturar los dobles enlaces proviene del hidrógeno liberado al formarse los oligómeros de politiofeno, Figura 4.12.

Cabe mencionar que al poner en contacto las muestras de HY con tiofeno se detecta el olor característico del  $\text{H}_2\text{S}$ . Además se hizo una prueba con un papel impregnado con nitrato de plata. Al ponerse en contacto con los vapores desprendidos de

la adsorción de tiofeno en la zeolita Y se forma el precipitado negro característico de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , lo cual nos indica la presencia de vapores de  $\text{H}_2\text{S}$ .

La muestra de HY obtenida después del proceso de adsorción de tiofeno se lavó con cloroformo deuterado. De la disolución se obtuvo el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN) en fase líquida mostrado en la Figura 4.16.

El compuesto mayoritario obtenido de la extracción con cloroformo deuterado corresponde a la estructura mostrada en la Figura 4.16 Esta molécula fue deducida a partir del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, así como de las correlaciones de los experimentos: Gradiente-COSY, Gradiente-HSQC (Figura 4.17) y Gradiente-HMBC (Figuras 4.18, 4.19 y 4.20). Al parecer, este tipo de especies se forma fuera de las cavidades de la zeolita. Es por ello que se pueden extraer con el lavado del cloroformo. Su estructura impide que se forme dentro de las cavidades de la zeolita. Debido a que la superficie externa es pequeña su abundancia es mucho menor que la de los oligómeros e hidrocarburos con carbonos  $sp^3$ . El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del sólido después de la extracción es el mismo que el mostrado en la Figura 4.13, por lo que el lavado con el cloroformo no extrae ni modifica las moléculas formadas dentro de las cavidades de la HY.



**Figura 4.13** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido: Zeolita Y Protónica (HY) después del proceso de adsorción con tiofeno en fase gas. El asterisco representa las señales SSB (spinning sideband, bandas de rotación).

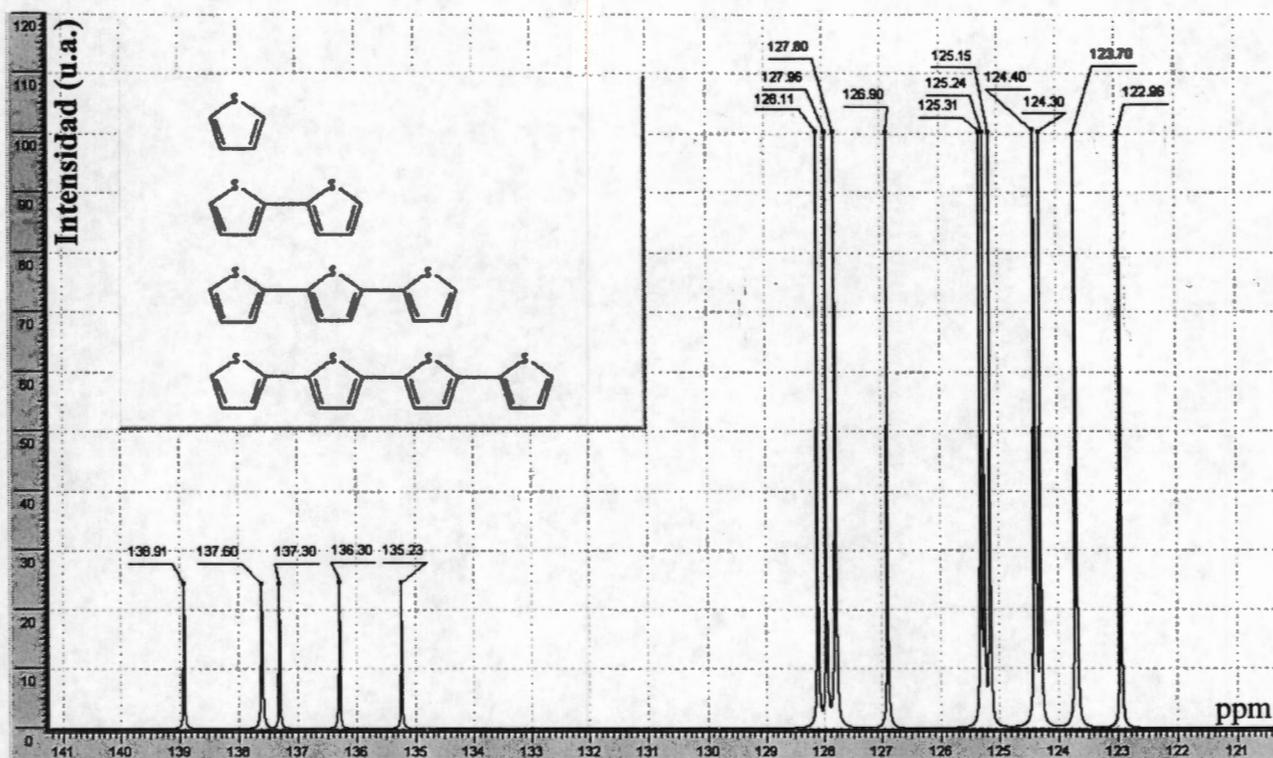
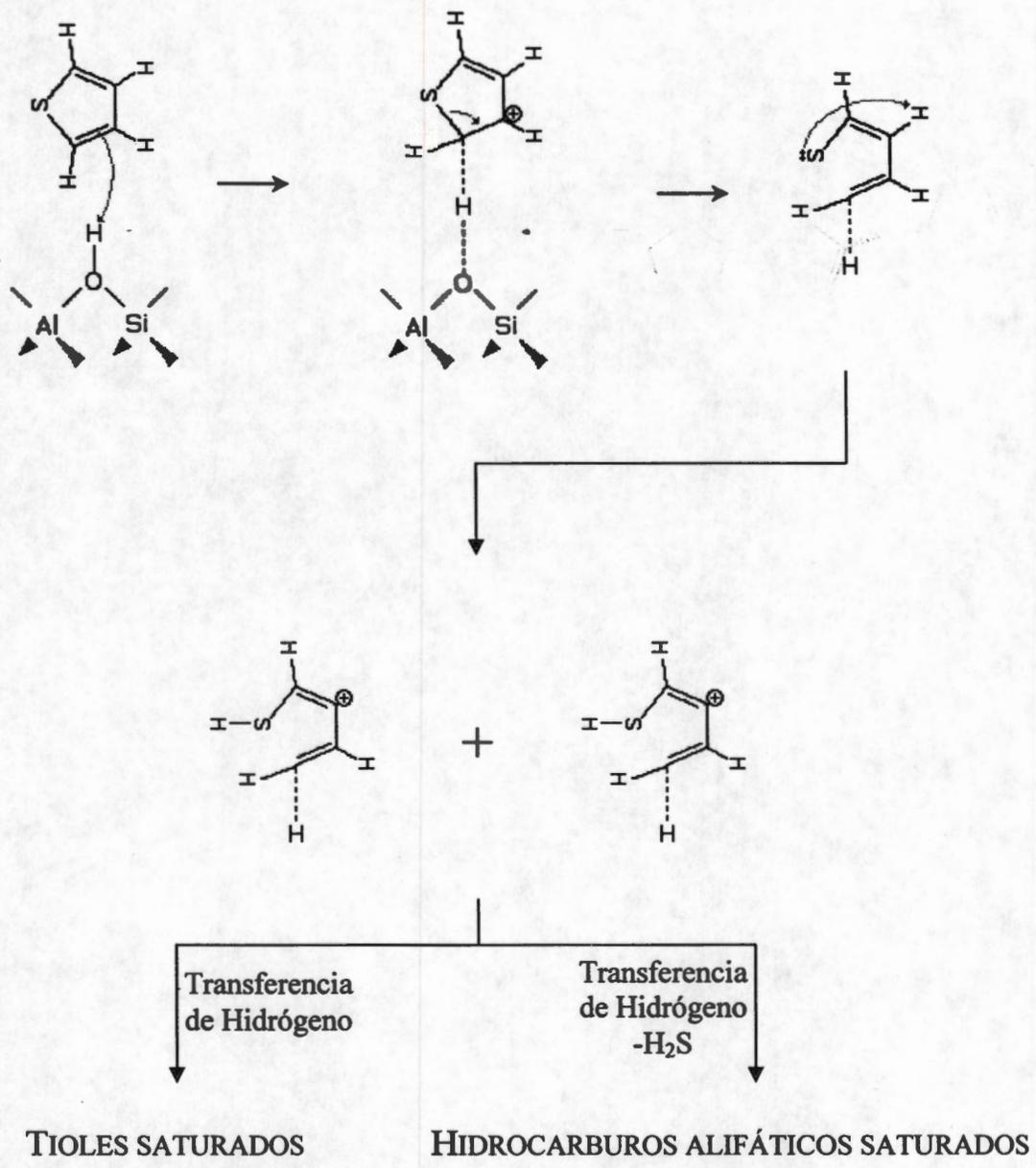


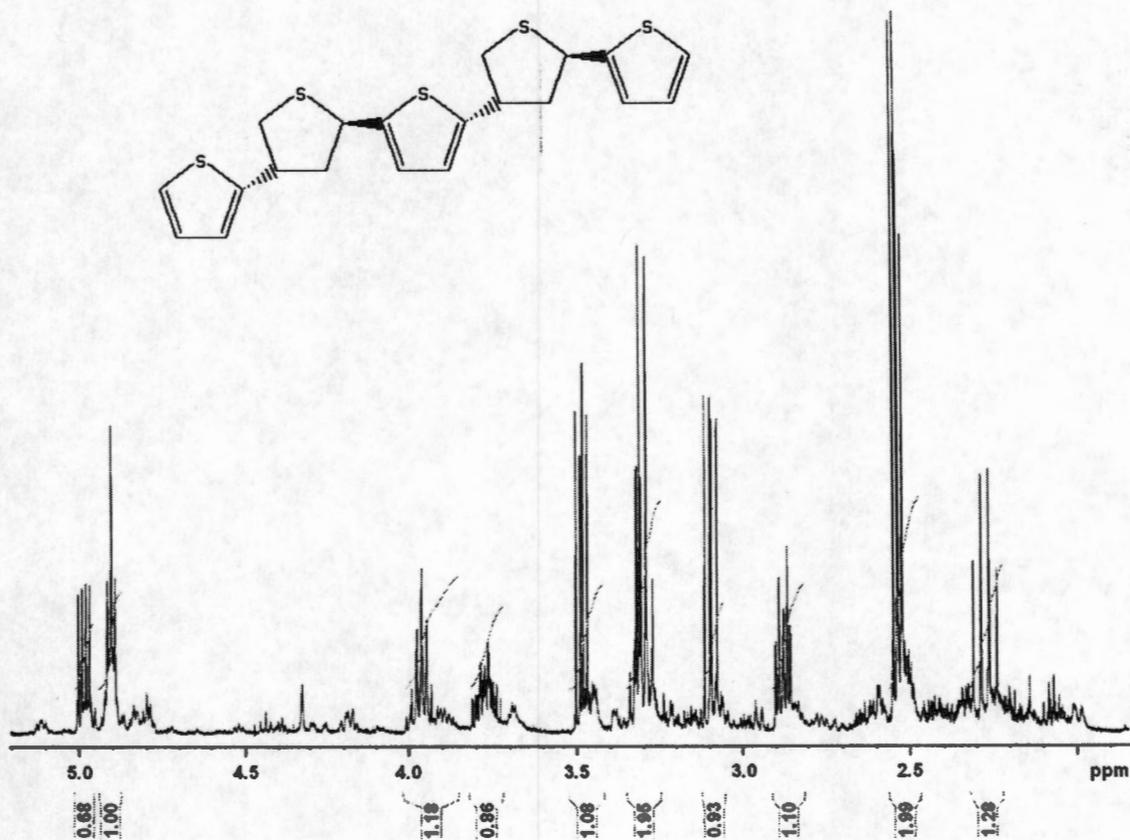
Figura 4.14 Espectros simulados de  $^{13}\text{C}$ -RMN para especies oligoméricas de tiofeno (ACD Lab 3.5 para  $^{13}\text{C}$ -RMN).

Tabla 4.2 Asignación de señales de  $^{13}\text{C}$ -RMN a carbonos de los oligómeros de tiofeno.

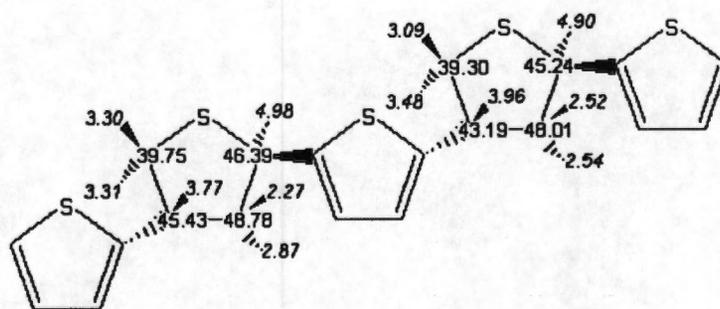
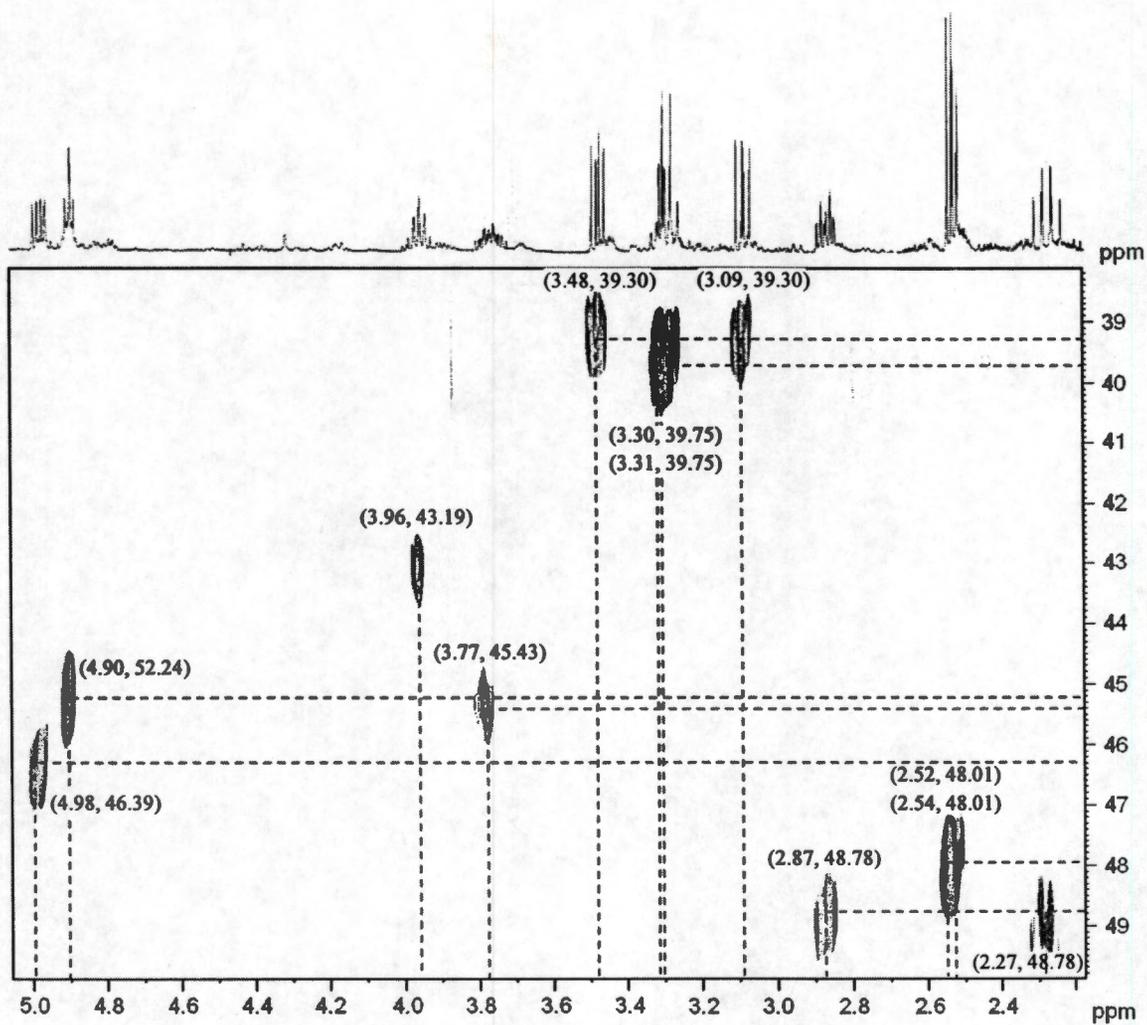
Molécula	Señal [ppm], (Carbono asignado)							
	125.15 (1,4)	126.90 (2,3)	-	-	-	-	-	-
	122.96 (3, 6)	125.24 (1,8)	127.96 (2,7)	138.91 (4,5)	-	-	-	-
	123.70 (3,10)	124.30 (6,7)	124.40 (1,12)	127.80 (2,11)	136.30 (5,8)	137.60 (4,9)	-	-
	123.70 (3,14)	124.40 (1,16)	125.31 (6,11)	127.8 (2,15)	128.11 (7,10)	135.23 (8,9)	137.30 (5,12)	137.60 (4,13)



**Figura 4.15** Mecanismo de reacción de la apertura del anillo tiofénico para la formación de tioles e hidrocarburos alifáticos saturados por la interacción de Tiofeno con la HY [30, 32].

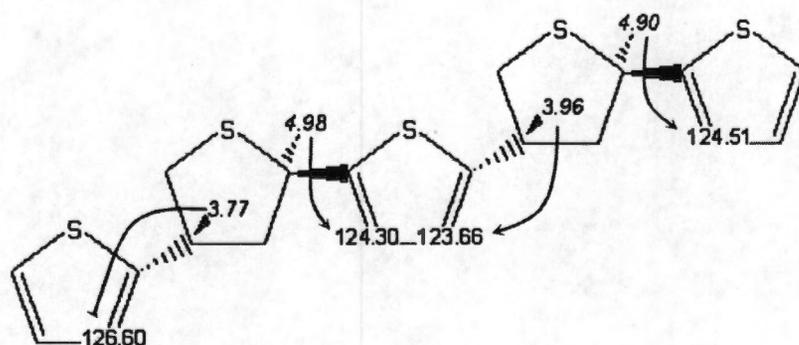
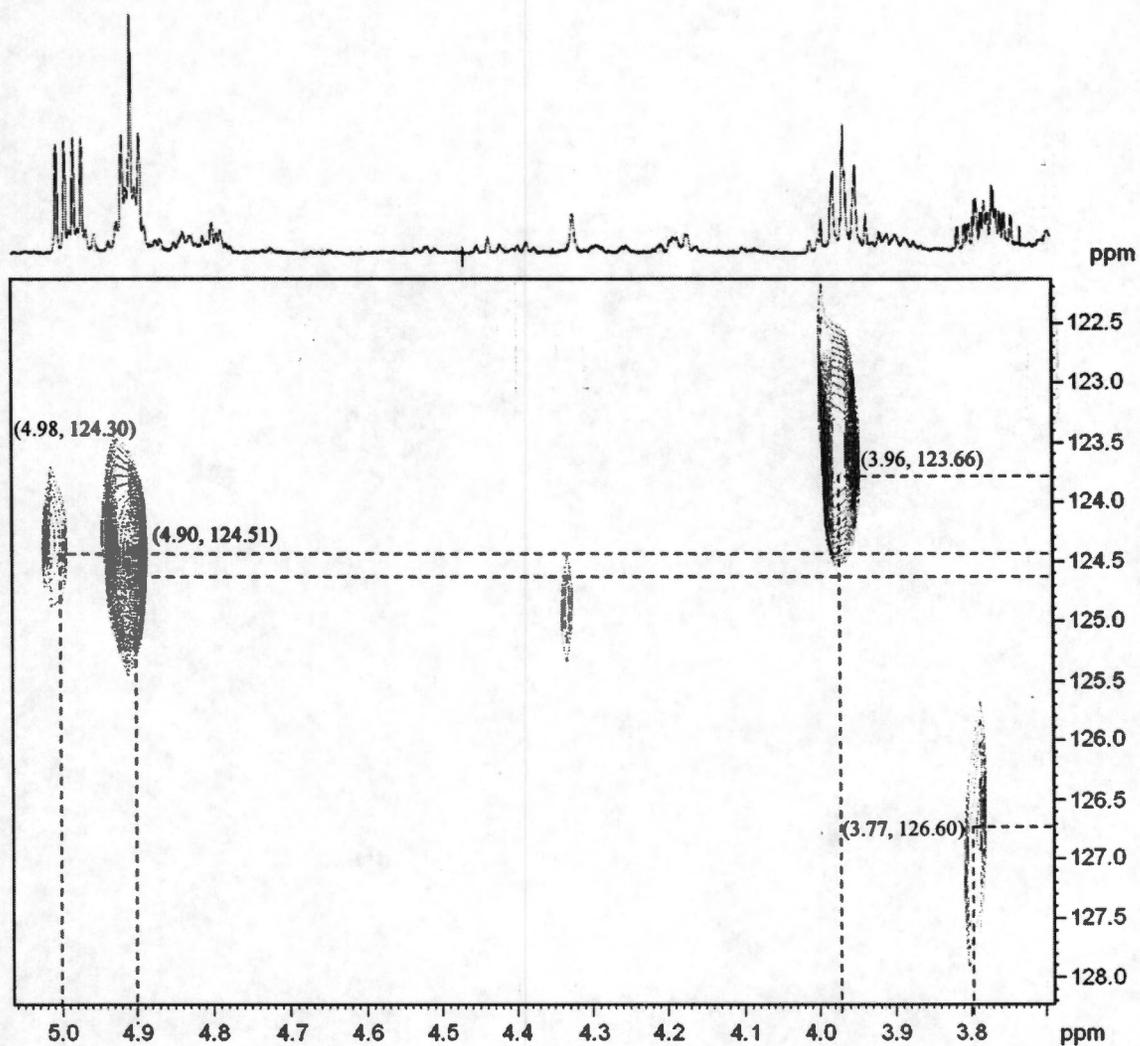


**Figura 4.16** Espectro <sup>1</sup>H-RMN en estado líquido: Extracción con cloroformo deuterado de Zeolita Y Protónica (HY) después del proceso de adsorción de tiofeno en fase gas. Expansión del espectro original de la región de 2 a 5.5 ppm y la molécula a la que se asignan las señales presentes en este rango.

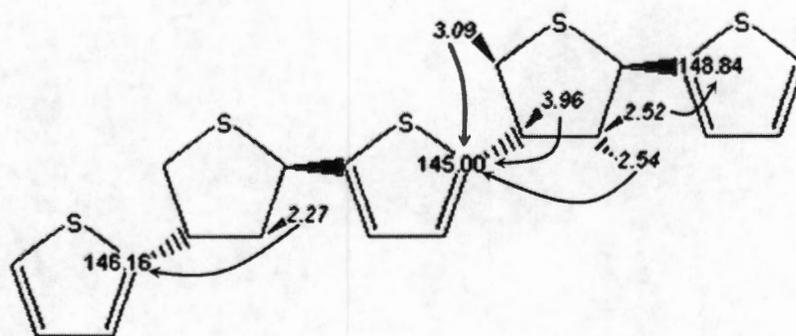
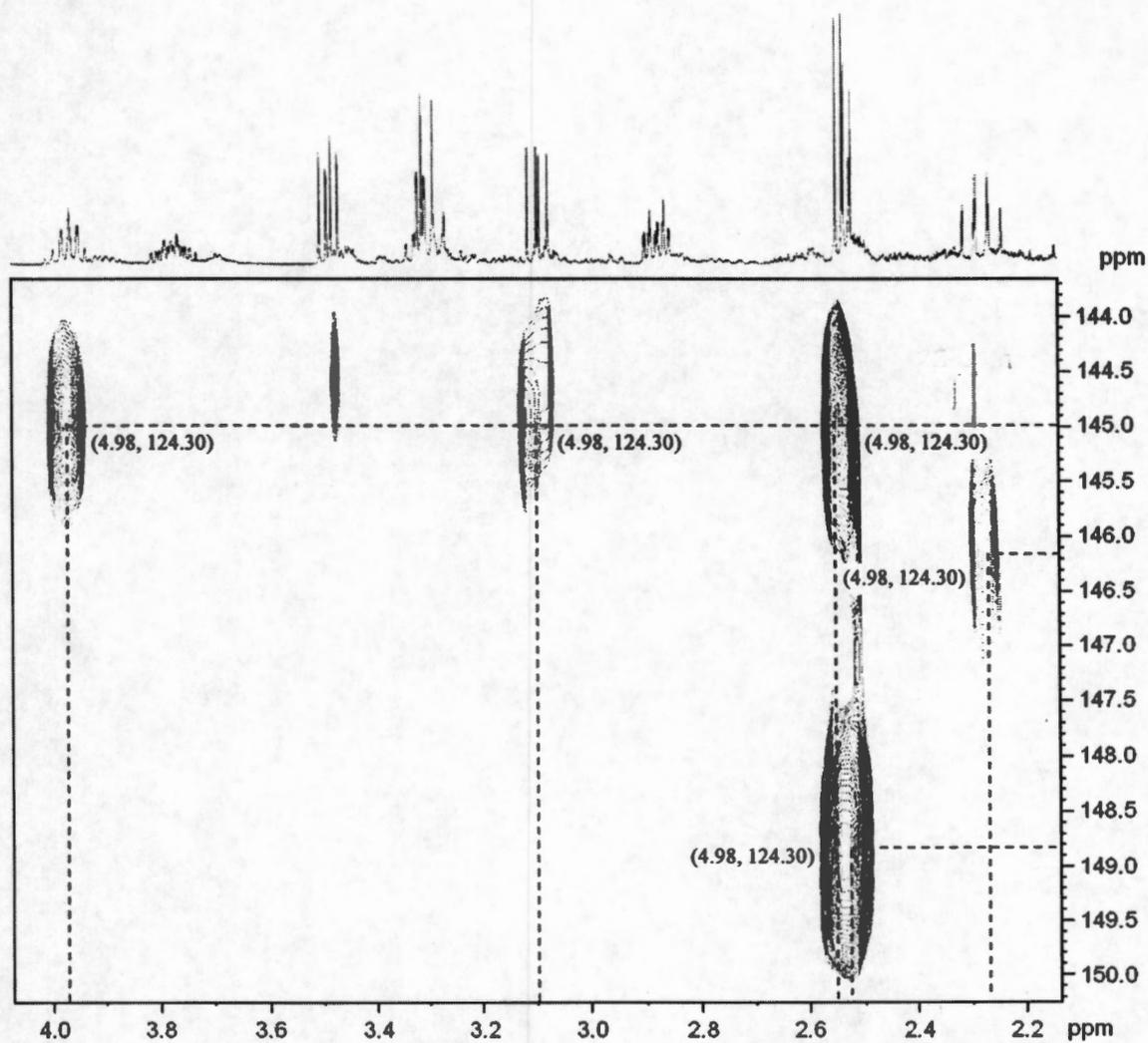


**Figura 4.17** Correlaciones HSQC de la molécula extraída con  $\text{CDCl}_3$  de la Zeolita HY después del proceso de adsorción de Tiofeno.

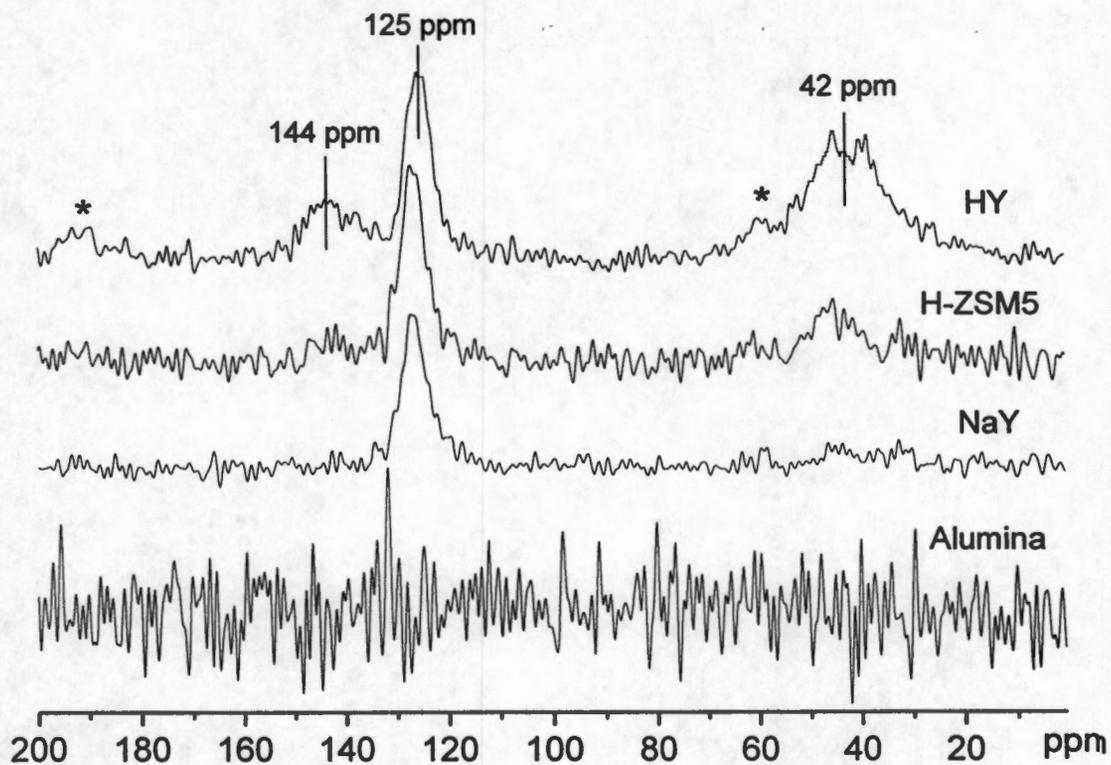




**Figura 4.19** Correlaciones HMBC de la molécula extraída con  $\text{CDCl}_3$  de la Zeolita HY después del proceso de adsorción de Tiofeno, región de carbonos aromáticos (122 – 128 ppm).



**Figura 4.20** Correlaciones HMBC de la molécula extraída con  $\text{CDCl}_3$  de la Zeolita HY después del proceso de adsorción de Tiofeno, región de carbonos aromáticos (144 – 150 ppm).



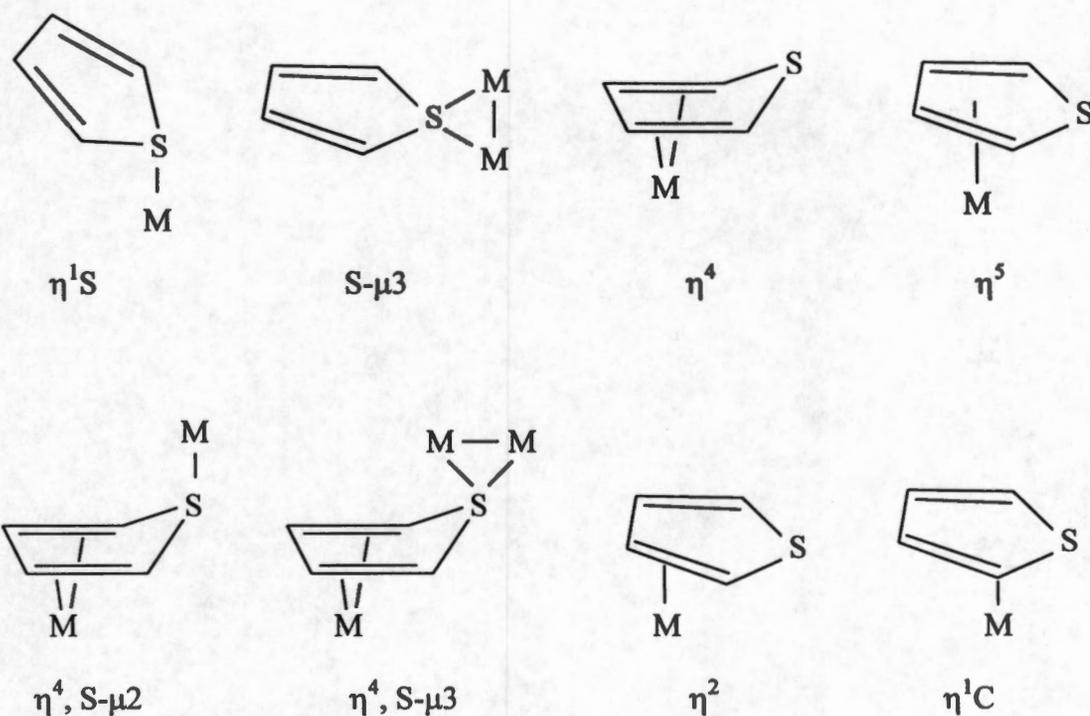
**Figura 4.21** Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido: Zeolita Y Protónica (HY), H-ZSM5, Zeolita Sódica (NaY) y Alúmina después del proceso de adsorción, con tolueno en fase gas. El asterisco representa las señales SSB (spinning sideband, bandas de rotación)

Se realizó una serie de pruebas adicionales en RMN con NaY,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y H-ZSM5 después de la adsorción de tiofeno en fase gaseosa (Figura 4.21). El espectro de <sup>13</sup>C-RMN para la NaY sólo presentó la señal asignada al tiofeno (125 ppm), lo cual es de esperarse, ya que la NaY cuenta con pocos sitios ácidos Brønsted. En el caso de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el sólido no cambió de color, y el espectro de <sup>13</sup>C-RMN no presentó señal alguna. Esto nos indica que este sólido, carente de sitios ácidos Brønsted, no atrapa significativamente tiofeno ni siquiera fisisorbido. Por último, en el caso de la H-ZSM5, el vire de color fue similar al de la NaY, y el espectro de <sup>13</sup>C-RMN presentó una señal correspondiente al tiofeno (125 ppm) y una señal pequeña representativa de los carbonos con hibridación *sp*<sup>3</sup> de los hidrocarburos alifáticos (42 ppm). Esto se puede explicar si consideramos que la H-ZSM5 tiene menor cantidad de sitios ácidos Brønsted (Si/Al = 35) que la HY (Si/Al = 1.6).

#### 4.3 Interacción Tiofeno – Zeolita Y

Las técnicas de caracterización realizadas en este estudio fueron llevadas a cabo corto tiempo después del proceso de adsorción, por lo que las especies aquí reportadas son las formadas prácticamente al momento de ocurrir la reacción. Análisis realizados a tiempos largos (no reportados en este estudio) muestran que el tiofeno y los oligómeros de tiofeno continúan reaccionando dentro de las cavidades de la zeolita Y.

El tiofeno puede participar en la formación de complejos organometálicos tomando coordinaciones geométricas que se muestran en la Figura 4.22 [12, 11]. Extrapolando esos estudios, corresponden también a las posibles configuraciones de adsorción de compuestos tiofénicos sobre la superficie de los adsorbentes [3]. Tanto los compuestos tiofénicos como los compuestos aromáticos pueden interactuar con las especies metálicas mediante sus electrones  $\pi$ . Sin embargo, solamente dos tipos de interacciones del tiofeno con el metal involucran directamente al átomo de azufre, la interacción  $\eta^1$ S que se da entre el átomo de azufre y un átomo del metal, y la interacción S- $\mu$ 3 entre el átomo de azufre y dos átomos del metal.



**Figura 4.22** Coordinaciones geométricas conocidas de tiofeno con compuestos organometálicos <sup>[12, 19]</sup>. Donde M se extrapola para este estudio al sitio ácido Brönsted.

Nuestros resultados de caracterización de las especies atrapadas indican que la interacción de tiofeno en la HY puede seguir dos rutas de reacción. La primera es la formación de especies oligoméricas de politiofeno (Figura 4.10 y 4.12) detectadas por UV-Vis y <sup>13</sup>C-RMN. Ésta ocurre cuando el sitio ácido Brönsted interactúa con el par electrónico libre del azufre de la molécula de tiofeno, interacción  $\eta^1\text{S}$  (Figura 4.22). La formación de estas especies aumenta con la concentración inicial de tiofeno. La segunda ruta lleva a la formación de hidrocarburos saturados, específicamente tioles e hidrocarburos alifáticos con carbonos con hibridación  $sp^3$ , además de  $\text{H}_2\text{S}$ . Estas especies se forman por la interacción del carbono  $\alpha$  con el sitio ácido Brönsted, interacción  $\eta^1\text{C}$  (Figura 4.22), provocando la apertura del anillo tiofénico por rompimiento del enlace  $\text{C}_\alpha\text{-S}$ . El  $\text{H}_2\text{S}$  se forma por ruptura del enlace  $\text{C-S}$  de los tioles.

## 5. CONCLUSIONES

- Los espectros IR de los materiales analizados indican que la interacción con el tiofeno ocurre a través de los sitios ácidos Brønsted, lo que justifica la baja capacidad de adsorción de la NaY. En el caso de la MoY, la interpretación de su espectro IR nos sugiere que las especies de molibdeno, introducidas por mojado sólido-sólido, no interactúan de manera apreciable con las moléculas de tiofeno, ocurriendo la adsorción de tiofeno por interacción con los sitios ácidos Brønsted, como en el caso de la HY.
- El análisis UV-Vis de la HY muestra bandas asignables al tiofeno y a sus especies oligoméricas del tipo ditiofeno, tritiofeno y tetratiofeno, cuya concentración aumenta con la concentración inicial de tiofeno. En el caso de la NaY el espectro UV-Vis indica que sólo se forma ditiofeno, además del tiofeno adsorbido.
- El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la HY no sólo nos corrobora la presencia de especies oligoméricas de tiofeno, sino que además presenta una señal asignable a carbonos con hibridación  $sp^3$  en hidrocarburos saturados. Debido a la anchura de la señal no es posible asignarla a estructuras específicas.
- Las reacciones entre los sitios ácidos Brønsted y el tiofeno a temperatura ambiente pueden ocurrir por dos vías, dando origen a dos grupos de moléculas:
  - (a) La interacción del par electrónico libre del azufre de la molécula de tiofeno con el sitio ácido Brønsted (interacción  $\eta^1\text{S}$ ) causa la formación de especies oligoméricas de tiofeno, deteniéndose el proceso de oligomerización secuencial en el tetratiofeno.

(b) La interacción del carbono  $\alpha$  de la molécula de tiofeno con el sitio ácido Brönsted (interacción  $\eta^1\text{C}$ ) provoca la apertura del anillo tiofénico por ruptura del enlace  $\text{C}_\alpha\text{-S}$ . La especie resultante reacciona con otra molécula del mismo tipo llevando a la formación de tioles e hidrocarburos con carbonos  $sp^3$ , y  $\text{H}_2\text{S}$ . Este último se produce por ruptura del enlace C-S de los tioles.

- El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la disolución en cloroformo deuterado usado para extraer hidrocarburos de la zeolita HY conteniendo especies oligoméricas de tiofeno muestra que sólo una fracción muy pequeña es extraíble. En consecuencia, la mayor parte de los oligómeros se forma dentro de los poros de la zeolita, y quedan atrapados debido a restricciones estéricas.
- Nuestros resultados muestran que la interacción entre zeolita protónica y tiofeno es química. Las especies que se forman tienen una estructura compleja (oligómeros) y quedan atrapadas dentro de las cavidades de la zeolita. Para que esas especies sean eliminadas necesitan ser destruidas mediante tratamientos a temperatura elevada, lo que aumenta apreciablemente el costo de cualquier proceso y genera emisiones gaseosas que deben ser entonces controladas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Summers, J. C.; Baron, K., "The Effects of SO<sub>2</sub> on the Performance of Noble Metal Catalysts in Automobile Exhaust", *Journal of Catalysis*, 57 (1979) 380.
- [2] Drovak, J.; Jirsak, T; Rodríguez, J. A., "Fundamentals Studies of Desulfurization Processes: Reaction of Methanethiol on ZnO and Cs/ZnO", *Surface Science*, 479 (2001) 155.
- [3] Song, C., "An Overview of new Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel", *Catalysis Today*, 86 (2003) 211.
- [4] Babich, I. V.; Moulijin, J. A., "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refiners Streams: a Review", *Fuel*, 82 (2003) 607.
- [5] Whitehurst, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", *Adv. Cat.*, 42 (1998) 345.
- [6] Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T., "Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption", *Catalysis Reviews*, 46 (2004) 111.
- [7] Yang, R. T.; Takahashi, A.; Yang, F. H., "New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by  $\pi$ -Complexation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 6236.
- [8] Takahashi, A.; Yang, F. H.; Yang, R. T., "New Sorbents for Desulfurization by  $\pi$ -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 2487.
- [9] Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T., "Desulfurization of Commercial Liquid Fuels by Selective Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Cu(I)-Y Zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 3103.
- [10] Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T., "Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolites", *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 992.
- [11] Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T., "Desulfurization of Commercial Jet Fuels by Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 6142.
- [12] Song, C.; Ma, X., "New Design Approach to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", *Appl. Catal. B: Environ.* 41, (2003) 207.

- [13] Purdy, G. A. *Petroleum Refining-Treating. In petroleum*; McGraw-Hill: New York, 1958, 216.
- [14] Richardeau, D.; Joly, G.; Canaff, C.; Magnoux, P.; Guisnet, M.; Thomas, M.; Nicolaos, A., "Adsorption and Reaction over HFAU Zeolites of Thiophene in Liquid Hydrocarbon Solutions", *Appl. Catal. A: General*, 263 (2004) 49.
- [15] Weitkamp, J.; Schwark, M.; Ernest, S., "Removal of Thiophene Impurities from Benzene by Selective Adsorption in Zeolite ZSM-5", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1133.
- [16] King, D. L.; Faz, C.; Flynn, T., *Desulfurization of Gasoline Feedstocks for Application in Fuel Reforming*; SAE Paper 2000-01-0002; Society of Automotive Engineers: Detroit, MI, 2000.
- [17] Salem, A. S. H.; Hamid, H. S., "Removal of Sulfur Compounds from Naphtha Solutions Using Adsorbents", *Chem. Eng. Tech.*, 20 (1997) 342.
- [18] Irvine, R. L., Process for Desulfurizing Gasoline and Hydrocarbon Feedstocks. U.S. Patent 5,730,860, 1998.
- [19] Ma, X.; Sun, L.; Song, C., "A New Approach to Deep Desulfurization of Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel by Selective Adsorption for Ultra-Clean Fuel and for Fuel Cell Applications", *Catalysis Today*, 77 (2002) 107.
- [20] Ma, X.; Sprague, M.; Sun, L.; Song, C., "Deep Desulfurization of Liquid Hydrocarbons by Selective Adsorption for Fuel Cell Applications", *Prepr.-Am. Chem. Soc. Div. Chem.*, 47 (2002) 48.
- [21] Mingels, W.; Enody, E. M.; Vansant, E. F. Procédé de Purification de Benzène. Eur. Pat. Appl. 275855, 1988.
- [22] Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T., "Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 123.
- [23] Report, Technology Solutions, Cutting the Costo of Sulfur Removal, *Environmental Science & Technology*, September 1 (2003) 319 A.
- [24] King, C. J., *Separation Processes Based on Reversible Chemical Complexation; In Handbook of Separation Processes Technology*. Wiley: New York, 1987; Chapter 15.
- [25] King, D. L.; Li, L., "Some Aspects of Copper-Exchanged Zeolite Y Chemistry in the Removal of Sulfur Components from Hydrocarbon Stream", *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 50 (2004) 436.

- [26] Caspar, J. V.; Ramamurthy, V.; Corbin, D. R., "Preparation and Spectroscopy Characterization on Polarons and Bipolarons of Thiophene Oligomers within the Channels of Pentasil Zeolites: The Evolution of Organic Radical Ions into Conducting Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 600.
- [27] García, C. L.; Lercher, J. A., "Adsorption and Surface Reactions of Thiophene on ZSM5 Zeolites", *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2669.
- [28] Geobaldo, F.; Turnes, P.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Otero, A. C., "Spectroscopy Study in the UV-Vis, Near and Mid IR of Cationic Species Formed by Interaction of Thiophene, Dithiophene and Terthiophene with the Zeolite H-Y", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 561.
- [29] Saintigny, X.; van Santen, R. A.; Clemendot, S.; Hutschka, F., "A Theoretical Study of the Solid Acid Catalyzed Desulfurization of Thiophene", *J. Catal.*, 183 (1999) 107.
- [30] Shan, H. H.; Li, C. Y.; Yang, C. H.; Zhao, H.; Zhao, B. Y.; Zhang J. F., "Mechanistic Studies on Thiophene Species Cracking Over USY Zeolite", *Cat. Today*, 77 (2002) 117.
- [31] R. F. Wormsbecher, G. Kim, US Patent 5 376 608 (1994).
- [32] Chica, A.; Strohmaier, K. G.; Iglesia, E., "Effects of Zeolite Aluminum Content on Thiophene Adsorption, Desorption, and Surface Reaction", *Appl. Catal. B: Environ.* 60, (2005) 223.
- [33] Mosqueira, L.; Fuentes, G., "Molecular Selection of MoO<sub>x</sub> Species during Migration on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zeolites Y and ZSM-5", *Molecular Physics*, 100 (2002) 3055.
- [34] Mosqueira, L.; Gomez, S. A.; Fuentes, G., "Characterization of MoO<sub>x</sub> Species on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y and ZSM-5 Zeolites during Thermally Activated Solid-Solid Synthesis", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) S2319.
- [35] C. Carreón-Rodríguez, *Estudio Cinético de la Migración por efecto Térmico del MoO<sub>3</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Tesis M. I. Q., UAM-Iztapalapa (1998).
- [36] L. Mosqueira Mondragón, *Especies Superficiales Presentes Durante la Preparación por Activación Térmica de MoO<sub>x</sub> Soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Zeolitas Y y ZSM-5*, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa (2003).
- [37] H. Scott Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3<sup>ra</sup> Edición, Prentice Hall: Michigan, 1999.
- [38] Donald W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Wiley & Sons: New York, 1974.

- [39] J. Witkamp; L. Puppe. *Catalysis a Zeolites: Fundamental and Applications*, Springer: Berlin, 1999.
- [40] Uytterhoeven, J. B.; Christner, L. G.; Keith Hall, W., "Studies Hydrogen Held by Solids. VIII The Decationated Zeolites", *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2117.
- [41] Jonh W. Ward. *Zeolite Chemistry and Catalysis (ACS Monograph; 171)*, American Chemical Society: New York, 1976.
- [42] Uytterhoeven, J. B.; Christner, Jacobs, P.; Makay, K.; Schoonheydt, R., "The Thermal Stability of Hydroxyl Groups in Decationated Zeolites X and Y", *J. Phys. Chem.*, 72 (1968)1768.
- [43] C. Pereira, *A Study of Acidity, Adsorption and Reaction High Silica Zeolites and Aluminophosphate Molecular Sieves (Zeolites)*, Tesis Doctoral, University of Pennsylvania, Philadelphia (1992).
- [44] Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Scarano, D.; Carnelli, L.; Zecchina, A.; Otero, A. C., "Acetylene, Methylacetylene and Ethylacetylene Polymerization on H-ZSM5; a Spectroscopic Study", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 1843.
- [45] Spoto, G.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Scarano, D.; Zecchina, A.; Borello E., "IR Study of Ethene and Propene Oligomerization on H-ZSM5; Hydrogen-Bonded Precursor Formation, Initiation and Propagation Mechanisms and structure of the Entrapped Oligomers", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 (1994) 2827.
- [46] Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I., "Hydrodesulfurization Reactive of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 218.
- [47] Lee, S. H. D.; Kumar, R.; Krumpelt, M., "Sulfur Removal from Diesel Fuel-Contaminated Methanol", *Sep. Purif. Techno.*, 26 (2002) 247.
- [48] Parkinson, G., "Diesel Desulfurization Put Refiners in a Quandary", *Chem. Eng.*, 108 (2001) 37.
- [49] Farruto, R. J.; Bartholomew, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; Chapman and Hall: New York, 1997.
- [50] Kemsley, J., "Targeting Sulfur in Fuels for 2006", *Chem. Eng. News*, 81 (2003) 40.
- [51] Baker, R. T. K., "The Relationship between Particle Motion on a Graphite Surface and Tammann Temperatures", *Journal of Catalysis*, 78 (1982) 473.

- [52] Knözinger, H.; Taglauer, E., *Catalysis* (Eds: j. Spivey, S. K. Agarwal), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 10 (1993).
- [53] Ruckenstein E.; Stevenson, S.; Dumesic J. A.; Baker R. T. K., *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1987.

## APÉNDICE

### CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Las pruebas se hicieron a temperatura ambiente y presión atmosférica, se pusieron en contacto los materiales (HY, NaY y MoY) con las soluciones problemas a distintas concentraciones de azufre (100 – 700 ppmw), en agitación constante hasta que las muestras alcanzaron el equilibrio (dos horas). La capacidad de adsorción de los diferentes materiales de zeolita Y se da en la siguientes Tablas.

**Tabla A.1** Capacidad de Adsorción de Azufre para la HY

Muestra	Cantidad de HY (g)	Concentración Inicial (ppmw S)	Concentración Final (ppmw S)	mmol de S en líquido/g de Solución	mmol de S en sólido/g de Material
HY-100	0.0947	97.58	7.71	0.000379	0.295969
HY-200	0.0904	201.75	8.82	0.000390	0.665595
HY-300	0.0930	299.77	13.59	0.000601	0.959697
HY-400	0.0959	400.79	20.31	0.000998	1.237343
HY-500	0.0938	501.22	34.60	0.001701	1.551462
HY-600	0.0948	599.55	55.76	0.002741	1.788991
HY-700	0.0989	699.15	97.48	0.004791	1.897351

**Tabla A.2** Capacidad de Adsorción de Azufre para la NaY

Muestra	Cantidad de NaY (g)	Concentración Inicial (ppmw S)	Concentración Final (ppmw S)	mmol de S en líquido/g de Solución	mmol de S en sólido/g de Material
NaY-100	0.0983	100	72.44	0.003561	0.087435
NaY-200	0.1012	200.65	152.21	0.007482	0.149296
NaY-300	0.0997	301.53	195.06	0.009588	0.333069
NaY-400	0.1018	401.60	278.74	0.013701	0.376405
NaY-500	0.1028	501.82	342.34	0.016827	0.483839
NaY-600	0.1028	602.61	402.55	0.019787	0.606958
NaY-700	0.1020	702.70	479.59	0.023573	0.682173

**Tabla A.3 Capacidad de Adsorción de Azufre para la MoY**

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad de MoY (g)</b>	<b>Concentración Inicial (ppmw S)</b>	<b>Concentración Final (ppmw S)</b>	<b>mmol de S en líquido/g de Solución</b>	<b>mmol de S en sólido/g de Material</b>
MoY-100	0.1214	101.16	0.45	1.9907E-05	0.258723
MoY-200	0.1232	201.57	6.78	0.000299	0.493117
MoY-300	0.1218	301.19	4.185	0.000185	0.760499
MoY-400	0.1173	402.67	7.96	0.000352	1.049444
MoY-500	0.1275	500.86	10.08	0.000446	1.200502
MoY-600	0.1198	602.24	23.94	0.001059	1.505488
MoY-700	0.1200	702.91	55.44	0.002452	1.682765