



---

UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE BIOLOGÍA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA AMBIENTAL

---

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS DE  
NiMO SOPORTADOS EN *CLINOPTILOLITA* TRATADA IÓNICAMENTE  
Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE  
HIDRODESULFURACIÓN**

TESIS presentada por:

**IBQ. Cristina Farías Rosales**

para obtener grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA AMBIENTAL

Director de Tesis:

**Dr. Rafael Huirache Acuña**

Co-Director de Tesis:

**Dr. Bárbara T. García Pawelec**

Morelia, Michoacán, octubre 2015

---

---

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por acompañarme y guiarme a lo largo del camino, y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.*

*A mis padres, decirles que no hay palabras suficientes que puedan agradecer su amor, apoyo y confianza. Decirles que lo son todo para mí y que mis logros son por ustedes. Gracias por darme lo necesario y mucho más.*

*A mis hermanas, por creer en mí, apoyarme y ser un ejemplo de superación. Gracias por los momentos que hemos vivido y por llenar mi vida de alegría.*

*A mis abuelos, tíos y primos, por su compañía y apoyo en los momentos buenos y en los momentos difíciles, gracias por siempre estar ahí.*

*A mi novio, por sus consejos, por acompañarme en mí día a día, y por impulsarme a crecer y salir adelante.*

*A mi asesor de Tesis, Dr. Rafael Huirache, por su conocimiento, sus contribuciones en mi formación como investigador y por haberme abierto las puertas; y a mi co-asesora, Dra. Bárbara G. Pawelec, por su dedicación, su orientación y sus valiosas aportaciones durante todo este proceso.*

*Al Dr. José Luis García Fierro, al Dr. Trino Armando Zepeda y al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz por haberme facilitado el espacio y los medios para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo de la tesis.*

*Al M.C. Francisco Ung Medina, al M.C. Uriel Caudillo Flores y a la M.C. Rosa Ma. Arredondo por sus consejos y sobre todo su amistad.*

*Al Comité Evaluador por sus recomendaciones y su capacidad para guiar mis ideas, y en general a la totalidad de la planta académica del Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme brindado las herramientas suficientes para llegar a este momento.*

*A mis amigos, compañeros de la maestría y a cada persona que ha contribuido con este logro. A todos ustedes muchas gracias.*

---

---

## RESUMEN

---

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS SULFURADOS DE NiMo SOPORTADOS EN *CLINOPTILOLITA* TRATADA IÓNICAMENTE Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN

IBQ. Cristina Farías Rosales

Octubre del 2015

Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

La zeolita natural *Clinoptilolita* fue tratada mediante lixiviación ácida a fin de remover impurezas. Después, una serie de catalizadores bimetalicos soportados fueron preparados mediante impregnación húmeda con diferentes porcentajes de  $\text{MoO}_3$ : 25, 18, 13 y 8 % y sulfuradas con una corriente de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ .

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de HDS empleando al 3-metil tiofeno (3MeT) como molécula modelo en un reactor de flujo continuo a 280, 300, 320, 340 y 360 °C. La mejor conversión del 3MeT (23 %) se obtuvo a 360 °C con el catalizador al 25% de  $\text{MoO}_3$ .

Los resultados indicaron que el área superficial BET incrementó de 22 a 60  $\text{m}^2/\text{g}$  después del tratamiento ácido; se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  tipo IV e histéresis H4; gracias a los resultados de TPD- $\text{NH}_3$  se encontró una relación entre la acidez total de los precursores en forma de óxidos y la actividad catalítica; con XPS se encontraron en los catalizadores activados las energías de ligadura del  $\text{MoS}_2$ , Ni-S y del Ni-O; los patrones de difracción DRX de las muestras sulfuradas mostraron aún la presencia de los óxidos metálicos; HRTEM indicó la presencia de estructuras tipo cebolla y el mapeo elemental mostró la remoción de los cationes Na, Mg, Ca y K de la superficie de la zeolita con el tratamiento de lixiviación. Otras técnicas como potencial zeta, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, SEM y TPR- $\text{H}_2$  también fueron determinadas.

*Palabras clave: hidrodeshulfuración, NiMo, Clinoptilolita, 3-metil tiofeno, catalizador*

---

---

---

## ABSTRACT

---

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES NiMo SULPHIDES SUPPORTED IN *CLINOPTILOLITE* ION TREATED AND ITS APPLICATION AS CATALYSTS IN HYDRODESULFURIZATION

IBQ. Cristina Farías Rosales

October 2015

Master of Science in Environmental Engineering

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña

The natural zeolite *Clinoptilolite* was treated by acid leaching in order to remove impurities. After that, a series of bimetallic catalysts were prepared by simultaneous wet impregnation with different MoO<sub>3</sub> content: 25, 18, 13 y 8 (wt)% and the samples were sulfurated with a stream of H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

The catalytic activity for HDS reaction was evaluated in a continuous flow reactor at 280, 300, 320, 340 and 360 °C, using 3-methyl thiophene (3MeT) as model molecule. The best 3MeT conversion (23%) was obtained at 360 °C using the 25 wt% MoO<sub>3</sub> catalyst.

Characterization results showed that BET surface area increased from 22 to 60 m<sup>2</sup>/g, after leaching treatment; the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms obtained were type IV, and they also showed hysteresis type IV; TPD-NH<sub>3</sub> exhibited a connection between the total acidity of the oxide precursors and the catalytic activity; in activated catalysts, XPS showed the binding energies of MoS<sub>2</sub>, Ni-S and N-O; XRD diffraction patterns of the sulfurized samples showed the presence of metal oxides; HRTEM indicated the presence of onion-type structures and elemental mapping showed that Na, Mg, Ca and K cations of zeolite surface were removing by leaching treatment. Other techniques such as zeta potential, UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, SEM and TPR-H<sub>2</sub> were also determined.

*Keywords: hydrodesulfurization, NiMo, Clinoptilolite, 3-methyl thiophene, catalyst.*

---

---

## CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	2
2.1. PETRÓLEO CRUDO .....	2
2.2. AZUFRE Y COMPUESTOS AZUFRADOS .....	3
2.3. GASOLINAS .....	4
2.4. HIDRODESULFURACIÓN CATALÍTICA .....	6
2.4.1. DEFINICIÓN .....	6
2.4.2. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDS DE LOS COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS .....	6
2.5. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MoS <sub>2</sub> .....	8
2.6. MODELO ARISTA-BORDE .....	8
2.7. MODELO ARISTA-BORDE .....	10
2.8. SELECCIÓN DE CATALIZADORES .....	12
2.9. EL EFECTO PROMOTOR .....	13
2.10. SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN .....	15
2.11. ZEOLITAS .....	16
2.11.1. DEFINICIÓN .....	16
2.11.2. <i>CLINOPTILOLITA</i> .....	17
2.12. MÉTODO DE LIXIVIACIÓN .....	17
2.13. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE CATALIZADORES PARA HDS .....	18
2.14. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	19
2.15. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	19
2.15.1. POTENCIAL ZETA.....	20
2.15.2. FISISORCIÓN DE N <sub>2</sub> .....	20
2.15.3. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	21
2.15.4. REDUCCIÓN CON HIDROGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	22
2.15.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	22
2.15.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	23
2.15.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....	23

---

2.15.8.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	24
2.15.9.	ESPECTROSCOPIA UV-Vis .....	24
2.15.10.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN .....	25
3.	ESTADO DEL ARTE .....	26
4.	JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	28
5.	HIPÓTESIS .....	29
6.	OBJETIVO GENERAL .....	30
6.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	30
7.	METODOLOGÍA.....	31
7.1.	GENERAL .....	31
7.2.	LIXIVIACIÓN DEL SOPORTE.....	31
7.3.	SÍNTESIS DE PRECURSORES OXÍDICOS .....	32
7.4.	ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.....	33
7.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	34
7.5.1.	POTENCIAL ZETA.....	34
7.5.2.	FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	34
7.5.3.	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	35
7.5.4.	REDUCCIÓN CON HIDROGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	36
7.5.5.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	37
7.5.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	37
7.5.7.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....	37
7.5.8.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	38
7.5.9.	ESPECTROSCOPIA UV-Vis .....	38
7.5.10.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN .....	38
7.5.11.	MAPEO DE ELEMENTOS QUÍMICOS Y ANÁLISIS PUNTUAL .....	39
8.	RESULTADOS .....	40
8.1.	LIXIVIACIÓN DEL SOPORTE.....	40
8.2.	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN .....	40
8.2.1.	PORCENTAJE DE CONVERSIÓN.....	40
8.2.2.	SELECTIVIDAD HYD/DDS .....	42

---

---

8.2.3.	RENDIMIENTO .....	42
8.3.	CARACTERIZACIÓN .....	43
8.3.1.	POTENCIAL ZETA.....	43
8.3.2.	FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	45
8.3.3.	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	48
8.3.4.	REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	50
8.3.5.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	52
8.3.6.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	54
8.3.7.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....	55
8.3.8.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	57
8.3.9.	ESPECTROSCOPIA UV-Vis .....	58
8.3.10.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN .....	59
8.3.11.	MAPEO DE ELEMENTOS QUÍMICOS Y ANÁLISIS PUNTUAL .....	63
9.	DISCUSIÓN GENERAL .....	67
10.	CONCLUSIONES.....	70
11.	RECOMENDACIONES.....	72
12.	REFERENCIAS .....	73
13.	ANEXO .....	84
13.1.	CÁLCULOS PARA IMPREGNACIÓN HÚMEDA .....	84
13.2.	PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA .....	90
13.3.	CÁLCULOS RELACIONADOS CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA .....	91
13.3.1.	PORCENTAJE DE CONVERSIÓN.....	91
13.3.2.	VELOCIDAD DE REACCIÓN .....	92
13.3.3.	SELECTIVIDAD HYD/DSD .....	93
13.3.4.	RENDIMIENTO .....	94
13.3.5.	SELECTIVIDAD HYD/DDS .....	95
13.3.6.	RENDIMIENTO .....	97
13.4.	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	99
13.5.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....	101

---

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción, demanda e importación de gasolinas en México en función del tiempo (miles de barriles diarios) .....	5
Figura 2. Posibles vías de reacción para la transformación del 3MeT. Nomenclatura: 3MTHT: 3-metiltetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol. ....	7
Figura 3. Estructuras cristalinas de 2H-MoS <sub>2</sub> . Esferas azul: molibdeno, esferas amarillas: azufre. ...	10
Figura 4. El modelo arista-borde. ....	11
Figura 5. Modelo de centro activo de vacantes de azufre en la reacción de HDS. ....	12
Figura 6. Correlación de la actividad de HDS vs el calor de formación de los sulfuros por mol de metal. ....	15
Figura 7. Metodología general. ....	31
Figura 8. Esquema de reacción del 3MeT con los catalizadores activados. ....	34
Figura 9. Porcentaje de conversión de la molécula 3MeT. ....	41
Figura 10. Selectividad HYD/DSD de los catalizadores más y menos activo. ....	42
Figura 11. Rendimiento de 25g/24h y 13g/48h. 3MTHT: 3-metiltetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol. ....	43
Figura 12. Potencial zeta de soportes seleccionados y zeolita calcinada. ....	44
Figura 13. Esquema del potencial superficial de la superficie de la zeolita en función del PZC Adaptado de (17). Los OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> se conocen como grupos hidroxilo y los O <sup>-</sup> como grupos oxo superficiales. ....	45
Figura 14. Distribución de tamaño de poro. ....	47
Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> . ....	48
Figura 16. Propiedades ácidas de los precursores oxídicos (TPD-NH <sub>3</sub> ). ....	49
Figura 17. Perfiles de TPR de los soportes y los precursores oxídicos. Influencia del contenido de metal en las muestras soportadas en la zeolitas tratadas 24 h (A) y 48 h (B), e influencia del tratamiento de soporte (24 h vs. 48 h) sobre los perfiles de reducción de los óxidos metálicos (C). ....	51
Figura 18. Espectros Raman de los soportes y los catalizadores. ....	53
Figura 19. Micrografías de los soportes y los catalizadores en estado óxido. ....	55
Figura 20. DRX de catalizadores sulfurados. ....	58
Figura 21. Espectros UV-Vis de los catalizadores en su forma óxida. ....	59
Figura 22. Micrografías obtenidas con HRTEM del catalizador 25g/24h donde se observa la localización de las franjas típicas de las fases MoS <sub>2</sub> . ....	61
Figura 23. Micrografías obtenidas con HRTEM del catalizador 8g/48h donde se observa la localización de las franjas típicas de las fases MoS <sub>2</sub> . ....	62
Figura 24. Mapeo elemental EDX del catalizador 25g/24h. ....	65
Figura 25. Mapeo elemental EDX del catalizador 8g/48h. ....	66
Figura 26. Mecanismo de desulfuración sobre centros ácidos presentes en el catalizador 18g/24h. Z: grupos -OH de la zeolita. ....	68

---

Figura 27. Selectividad HYD/DSD de los catalizadores .....	96
Figura 28. Rendimiento. 3MTHT: 3-metiltetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol.....	98
Figura 29. Centros ácidos débiles, de fuerza media y fuertes de soportes y catalizadores .....	100
Figura 30. Energía de enlace de los catalizadores sulfurados.....	103

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los tipos de petróleo en México. ....	2
Tabla 2. Composición elemental de una zeolita natural Mexicana (materia prima) después de calcinación (%) (EDX-TEM) .....	17
Tabla 3. Resumen de tratamientos iónicos realizados a la zeolita.....	32
Tabla 4. Resumen de los catalizadores sintetizados.....	33
Tabla 5. Soportes seleccionados para la síntesis de catalizadores por su área BET.....	40
Tabla 6. Propiedades estructurales de los catalizadores.....	46
Tabla 7. Acidez total y porcentaje de sitios ácidos débiles, medios y fuertes. ....	50
Tabla 8. Energías de ligadura (eV) de niveles internos de los catalizadores .....	55
Tabla 9. Relaciones atómicas de catalizadores sulfurados. ....	56
Tabla 10. Resumen de las distancias interplanares encontradas para los catalizadores 25g/24h y 8g/48h.....	63
Tabla 11. Estequiometría de los catalizadores. ....	63
Tabla 12. Porcentaje atómico [norm at%] de los elementos en los catalizadores 25g/24h y 8g/48h. ....	64

---

## 1. INTRODUCCIÓN

La adaptación de gasolinas y diesel a las restrictivas especificaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre, poliaromáticos y aromáticos, aunado a la mayor demanda de los destilados, requieren del desarrollo de nuevas generaciones de catalizadores y estrategias de proceso en el hidrotratamiento. En la industria de la refinería del petróleo la mayoría del azufre removido de la alimentación se logra mediante el proceso de hidrodeshulfuración catalítica (HDS), en el cual los sulfuros de metales de transición son la única clase de catalizadores capaces de remover el azufre de las moléculas orgánicas heterocíclicas tales como el 3-metil tiofeno (3MeT). Sin embargo, el desafío radica en diseñar un catalizador que pueda ser más efectivo que los clásicos catalizadores sulfurados de Co(Ni)-Mo(W) soportados en alúmina y que además cumpla con las cada vez más severas restricciones ambientales impuestas sobre el porcentaje permitido de compuestos de azufre en los combustibles. En este sentido, el uso de una zeolita natural como la *Clinoptilolita*, encontrada en tobas zeolíticas en el estado de Michoacán (1), ofrece una solución alternativa económica como soporte catalítico en las reacciones de remoción de azufre en los combustibles.

Es por todo esto que el presente trabajo de investigación se basó en la síntesis de catalizadores bimetálicos de sulfuros de metales de transición (Ni, Mo) soportados en una zeolita natural (*Clinoptilolita*), su evaluación en la reacción de hidrodeshulfuración de 3-metil tiofeno y su caracterización con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, el tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores.

---

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. PETRÓLEO CRUDO

En el caso de México, para exportación, se extraen tres variedades de petróleo crudo: el pesado Maya, el ligero Istmo y el superligero Olmeca (Tabla 1) (2), de los cuales se cuenta con un 50, 30 y 20 % respectivamente, del total las reservas de nuestro país (3).

Tabla 1. Propiedades de los tipos de petróleo en México.

Características	MAYA	ISTMO	OLMECA
Gravedad API	22.0	33.6	39.3
Tipo	Pesado	Ligero	Superligero
Análisis elemental (wt%)			
Carbono	83.96	85.4	85.91
Hidrógeno	1.8	12.68	12.8
Oxígeno	0.35	0.33	0.23
Nitrógeno	0.32	0.14	0.07
Azufre	3.3	1.3	0.8
Relación de H/C	1.687	1.782	1.788
Metales (ppm)			
Níquel	53.4	10.2	1.6
Vanadio	298.1	52.7	8
Asfaltenos (wt %)			
nC <sub>5</sub>	14.1	3.63	1.05
nC <sub>7</sub>	11.32	3.34	0.75

El crudo Maya es clasificado como pesado por su alta concentración de azufre; además, presenta la mayor concentración de asfaltenos y heteroátomos (azufre, nitrógeno y/u oxígeno), por lo que se dificulta su procesamiento durante la etapa

---

de hidrotreatmento en una refinería. El contar con reservas de crudo en su mayoría con estas características es una situación alarmante, ya que sus fracciones o cortes derivados son muy pesados y complejos.

## **2.2. AZUFRE Y COMPUESTOS AZUFRADOS**

El azufre se encuentra de manera natural en el petróleo crudo, pero si éste no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. En este sentido, en México como en otros países se requiere contar con combustibles de bajo contenido de azufre, pues las nuevas tecnologías de control de emisiones existentes a nivel internacional requieren de estos combustibles para su funcionamiento óptimo (4).

Durante el proceso de refinación, múltiples agentes químicos son liberados en la atmósfera (por ejemplo benceno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NOx), partículas sólidas (PM), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), y compuestos orgánicos volátiles) con sus olores asociados (5). Además, la combustión de combustibles da lugar a la formación de CO, CO<sub>2</sub>, NOx, SOx, entre otros (6). En cuanto a los compuestos azufrados, los problemas generados están relacionados con la concentración, lo cual afecta la calidad de los productos finales y el precio. En la refinería, estos compuestos provocan la corrosión de partes metálicas y envenenamiento catalítico, además de que incurren en los costos para el proceso de extracción de azufre del crudo y de los productos (5). En términos ambientales, los procesos fotoquímicos o catalíticos en la atmósfera convierten parcialmente al SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> en presencia del radical hidroxilo (OH); y después este último forma ácido sulfúrico con la humedad del aire. Además, investigaciones indican que mucha de la neblina atmosférica se debe a la formación de varios aerosoles resultantes de las reacciones fotoquímicas entre el SO<sub>2</sub>, las partículas, los NOx y los hidrocarburos presentes en la atmósfera, siendo uno de los principales productos de estas complejas reacciones las gotitas de niebla de ácido sulfúrico, que dispersan la luz (7). En el sector salud, el dióxido de azufre es un gas que ataca las mucosas y las vías respiratorias produciendo inflamación aguda o crónica. Además, suele asociarse con las partículas sólidas (PST, PM<sub>10</sub>) y en

---

---

definitiva producir un efecto aún más acusado (8). Por otra parte, los SOx son fuertes inhibidores y venenos del convertidor catalítico (9) ya que pueden afectar negativamente su durabilidad para el tratamiento de los gases de escape (10), por lo que una mayor reducción de azufre continúa siendo necesaria. Es por todo esto que rigurosas leyes ambientales han sido promulgadas a fin de disminuir la concentración de azufre en el petróleo y sus derivados (11).

La Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-2010 Salud ambiental establece los criterios para evaluar la calidad del aire del ambiente con respecto al dióxido de azufre, como medida de protección a la salud de la población. Señala que la concentración de SO<sub>2</sub> como contaminante atmosférico no debe rebasar el límite máximo normado de 288 µg/m<sup>3</sup> o 0.110 ppm promedio en 24 horas, una vez al año, para protección a la salud de la población. Asimismo la especificación promedio anual es 66 µg/m<sup>3</sup> o 0.025 ppm y la concentración del promedio de ocho horas debe ser menor o igual a 524 µg/m<sup>3</sup>, o 0.200 ppm para no ser rebasado dos veces al año.

### **2.3. GASOLINAS**

Con la finalidad de mostrar la problemática que afronta México para la producción de gasolinas de alta calidad, se presenta en la Figura 1 un gráfico en función del tiempo sobre la producción, importación y demanda de gasolinas en nuestro país (12). Se observa que la producción se ha ido ligeramente a la baja desde el 2004 y nuevamente desde el 2009, manteniéndose en una media de 416.4 mil barriles de gasolina producidos diariamente; en consecuencia, los niveles de importación de gasolina se han incrementado considerablemente.

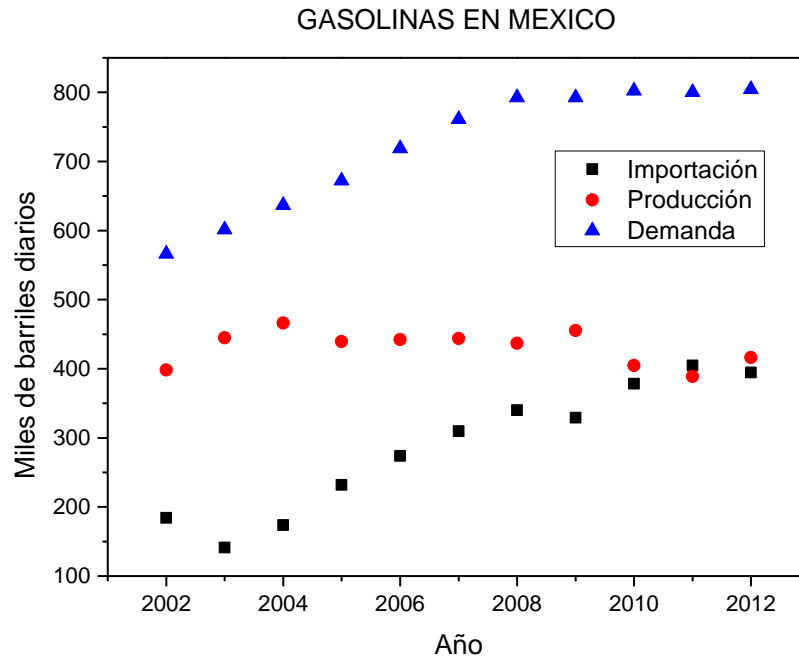


Figura 1. Producción, demanda e importación de gasolinas en México en función del tiempo (miles de barriles diarios)

Actualmente las regulaciones ambientales sobre el contenido permitido de azufre en los combustibles líquidos son muy estrictas, en comparación con las regulaciones de la década pasada. En consecuencia, las regulaciones ambientales futuras serán más estrictas que las presentes (13). Por ejemplo, en Europa, en 1993, el contenido permitido de azufre en la gasolina era de 500 ppm. Para el año 2000 el contenido de azufre permitido se redujo hasta solo 150 ppm, para el 2005 y hasta el 2008 el contenido de azufre máximo permitido fue de 50 ppm. A partir del 2008 y hasta la fecha, las nuevas disposiciones oficiales en Europa puntualizan que las gasolinas deberán tener como máximo 10 ppm de azufre, disminuyendo gradualmente el contenido de éste desde las 50 hasta las 10 ppm permitidas actualmente.

En México las normativas para el contenido de azufre permitido en las gasolinas no han sido tan rigurosas en comparación con Europa; por ejemplo, en el caso de la gasolina tipo Magna, hasta el 2008 se permitía un contenido de azufre de hasta 500 ppm. La normatividad que entro en vigor a partir de mediados del 2008 puntualizó una disminución drástica en el contenido de azufre permitido

---

en este tipo de gasolina, centrando un promedio de 30 ppm y un máximo de 80 ppm de azufre. En el caso de la gasolina tipo Premium para los años 2003-2004 se permitían contenidos máximos de azufre de 300 ppm, disminuyendo drásticamente el contenido de azufre permitido a partir del 2005 y hasta la fecha en un promedio de 30 ppm y un máximo de 80 ppm de azufre (14). Las regulaciones futuras respecto al contenido de azufre permitido en las gasolinas serán aún más estrictas en los próximos años.

## **2.4. HIDRODESULFURACIÓN CATALÍTICA**

### **2.4.1. DEFINICIÓN**

El proceso de refinación del petróleo involucra la hidrodeshulfuración, la cual consiste en una mejora de los productos del petróleo por medio de un tratamiento con alta presión de H<sub>2</sub> (5-300 bar) a una temperatura alrededor de los 400°C en la presencia de un catalizador (15), (16). Este proceso satura los hidrocarburos aromáticos y olefinas y, por último, reduce el peso molecular. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros (17).

Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros. El proceso de hidrodeshulfuración involucra las siguientes reacciones generales:

Ruptura del enlace C-S (HDS):  $R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$

Ruptura del enlace C-C (HDC):  $RCH_2CHR' + H_2 \rightarrow RCH_3 + R'CH_3$

Ruptura del enlace C-N (HDN):  $RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$

### **2.4.2. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDS DE LOS COMPUESTOS ORGANOSULFURADOS**

El tiofeno es una molécula representativa de los compuestos organoazufrados presentes en las gasolinas, ya que éste y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas son los más abundantes en las fracciones del petróleo

destinadas para la producción de este combustible. Los mecanismos de hidrodesulfuración de esta molécula modelo son muy informativos para estudiar la capacidad de hidrogenación y de remoción de azufre de los catalizadores en el proceso.

Para los compuestos tiofénicos existen dos caminos de reacción paralelos: la ruta de la desulfuración directa (DDS) y la de hidrogenación (HYD) (Figura 2) (18).

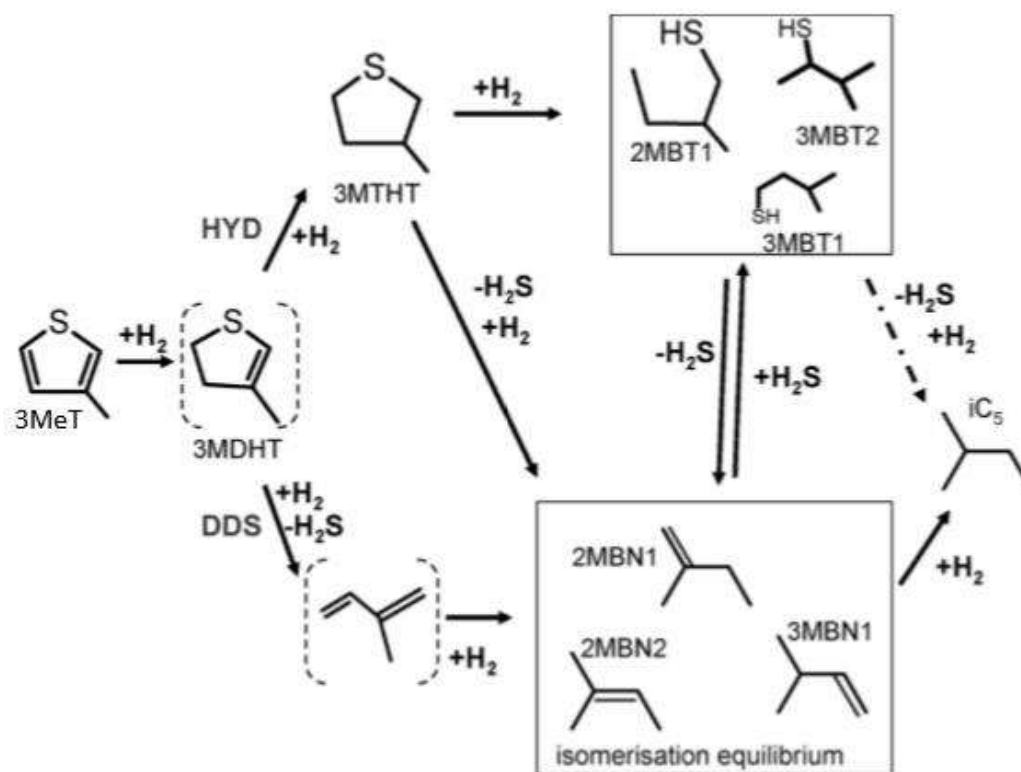


Figura 2. Posibles vías de reacción para la transformación del 3MeT. Nomenclatura: 3MTHT: 3-metiltetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol.

En general, en la vía DDS ocurre primeramente la ruptura de los enlaces C-S de la molécula reactante mediante hidrogenólisis o por eliminación; mientras que en la ruta de HYD, la molécula reactante es primeramente hidrogenada a un intermediario dihidro o tetrahidro, y después el átomo de azufre es removido (18).

De forma más detallada la Figura 2 muestra cuán compleja es la desulfuración de componentes azufrados. La vía HYD conduce a iC<sub>5</sub> después de dos

---

hidrogenaciones, hidrogenólisis de los enlaces C-S, desulfuración de los tioles C<sub>5</sub> con aparición de las olefinas C<sub>5</sub> y una última hidrogenación; por su parte, la vía DDS conduce directamente al metilbutadieno por hidrogenólisis y después una hidrogenación conduce a las olefinas C<sub>5</sub> y iC<sub>5</sub> (19).

## **2.5. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MoS<sub>2</sub>**

El MoS<sub>2</sub> es el catalizador más común utilizado en el proceso de HDS ya que tiene una estructura cristalina con múltiples capas hexagonales apiladas, una sobre otra, las cuales están unidas por medio de fuerzas débiles tipo Van der Waals (20), (21). Dentro de una capa, cada centro de Mo (IV) está enlazado a seis azufres para formar un prisma trigonal coordinado (Figura 3. Estructuras cristalinas de 2H-MoS<sub>2</sub>. Esferas azul: molibdeno, esferas amarillas: azufre.

## **2.6. MODELO ARISTA-BORDE**

Daage y Chianelli en 1984 propusieron el modelo *arista-borde* (del inglés *rim-edge model*) para un monocristal de MoS<sub>2</sub> intentando correlacionar la morfología de la estructura cristalina del MoS<sub>2</sub> con la selectividad catalítica en la reacción de HDS. De acuerdo con el modelo (Figura 4), el cristal fue dividido en dos tipos de sitios: sitios en los planos basales expuestos, llamados sitios arista, y sitios en las capas internas, conocidos como sitios borde. Este modelo menciona que las dos capas exteriores son responsables tanto de la DDS como de la HYD; mientras que las capas intermedias solo contribuyen a la DDS .



Figura 4. El modelo arista-borde.

Además, se menciona que el plano basal es catalíticamente inerte debido a la completa saturación de los átomos de Mo; mientras que la actividad catalítica es principalmente atribuida a las vacantes de azufre formadas cuando se elimina un átomo de azufre por reducción (flujo de H<sub>2</sub>) de Mo<sup>5+</sup> a Mo<sup>3+</sup>. Ésta vacante superficial de azufre se convierte en un centro de adsorción preferencial para los átomos de azufre contenidos en la fase orgánica gaseosa. Dichos sitios pueden ser creados por los defectos intrínsecos del cristal o por reacciones en las cuales uno o más átomos de azufre son retirados de la superficie del MoS<sub>2</sub>.

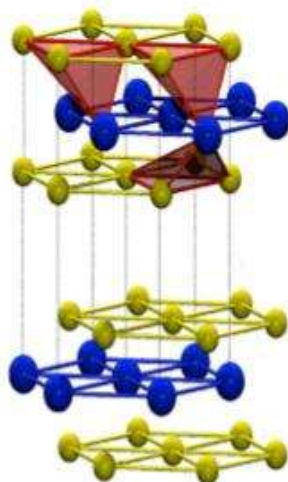


Figura 3. Estructuras cristalinas de 2H-MoS<sub>2</sub>. Esferas azul: molibdeno, esferas amarillas: azufre.

## 2.7. MODELO ARISTA-BORDE

Daage y Chianelli en 1984 propusieron el modelo *arista-borde* (del inglés *rim-edge model*) para un monocristal de MoS<sub>2</sub> intentando correlacionar la morfología de la estructura cristalina del MoS<sub>2</sub> con la selectividad catalítica en la reacción de HDS. De acuerdo con el modelo (Figura 4), el cristal fue dividido en dos tipos de sitios: sitios en los planos basales expuestos, llamados sitios arista, y sitios en las capas internas, conocidos como sitios borde. Este modelo menciona que las dos capas exteriores son responsables tanto de la DDS como de la HYD; mientras que las capas intermedias solo contribuyen a la DDS (20).



Figura 4. El modelo arista-borde.

Además, se menciona que el plano basal es catalíticamente inerte debido a la completa saturación de los átomos de Mo; mientras que la actividad catalítica es principalmente atribuida a las vacantes de azufre formadas cuando se elimina un átomo de azufre por reducción (flujo de  $H_2$ ) de  $Mo^{5+}$  a  $Mo^{3+}$ . Ésta vacante superficial de azufre se convierte en un centro de adsorción preferencial para los átomos de azufre contenidos en la fase orgánica gaseosa. Dichos sitios pueden ser creados por los defectos intrínsecos del cristal o por reacciones en las cuales uno o más átomos de azufre son retirados de la superficie del  $MoS_2$  (20).

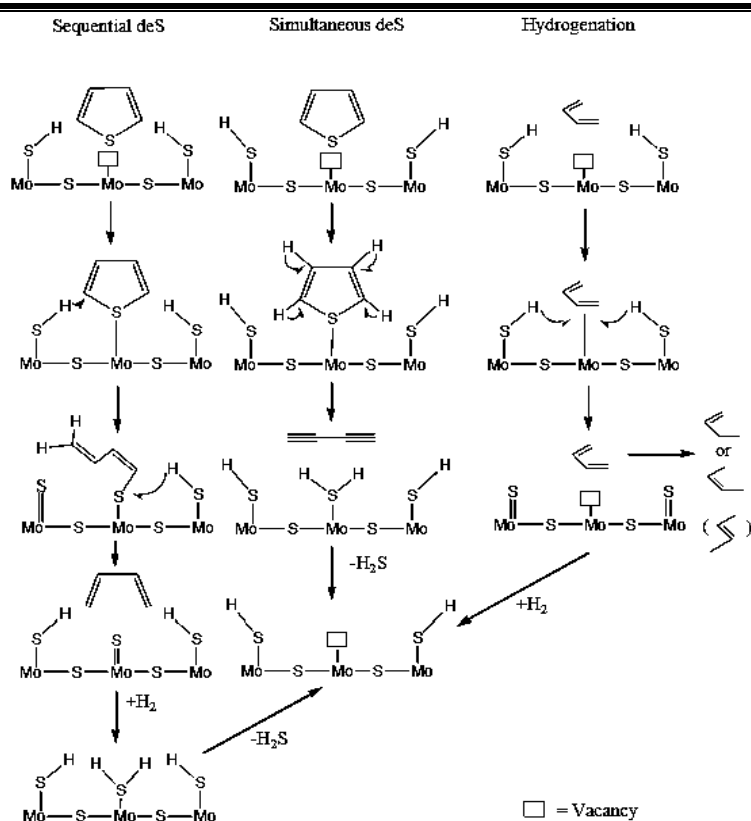


Figura 5. Modelo de centro activo de vacantes de azufre en la reacción de HDS.

La Figura 5 presenta el proceso de adsorción y desorción del tiofeno basado en la teoría de las vacantes de azufre. En esta figura se observa que las vacantes de azufre están en contacto directo con la molécula del reactante, lo cual significa que decrece la barrera de reacción. El reactante adsorbido pasará por una serie de intermediarios sobre los sitios activos y finalmente se desorberá como producto (20).

## 2.8. SELECCIÓN DE CATALIZADORES

La normatividad actual del contenido de azufre en los combustibles diesel y gasolina ha conducido a desarrollos masivos de catalizadores para HDS a fin de desarrollar nuevos o mejorar los catalizadores existentes para alcanzar con éxito dichas regulaciones. La elección del tipo de catalizador depende del tipo de carga a tratar, su procedencia y de la relación actividad/selectividad deseada. Los catalizadores para HDS más comúnmente utilizados en la industria son combinaciones de sulfuros de metales de transición (Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W) como

---

elementos activos soportados sobre alúminas de elevada área específica. Sin embargo, existen varios tipos de soportes utilizados para los catalizadores de HDS, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , materiales mesoporosos (MCM-41) y zeolitas (9).

Los soportes de alúmina han sido extensamente utilizados en HDS debido a sus propiedades texturales y propiedades mecánicas, y bajo costo; sin embargo, las zeolitas pueden ofrecer una estructura bien definida y ordenada de poros a nivel molecular lo cual puede ayudar a incrementar la dispersión del metal activo y, por lo tanto, la actividad catalítica (9).

Por otro lado, los estudios realizados por el grupo de Topsoe dieron lugar a la creación de nuevos catalizadores de  $\text{Co(Ni)-Mo/Al}_2\text{O}_3$  usando una nueva tecnología *BRIM*<sup>TM</sup> (22). Estos nuevos catalizadores poseen unos centros con carácter metálico llamados *BRIM*, que están localizados en la superficie de las láminas de  $\text{MoS}_2$ , en cercanía de las esquinas, lo que refuerza su poder hidrogenante. Señalar que en la eliminación de azufre de los compuestos refractarios como 4,6-dimetildibenzotifeno la vía hidrogenación disminuye el impedimento estérico y aumenta la densidad de electrones en el átomo de azufre. Además, los catalizadores preparados con la tecnología *BRIM*<sup>TM</sup> presentan optimizada interacción entre la fase de  $\text{MoS}_2$  y el soporte dando lugar a la formación de la fase “Co(Ni)-Mo-S” del tipo II. En consecuencia, los catalizadores *BRIM*<sup>TM</sup> son altamente eficientes para la hidrodeshulfuración profunda de los compuestos de azufre refractarios.

## **2.9. EL EFECTO PROMOTOR**

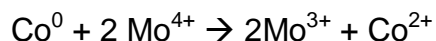
Los estudios publicados, dentro del campo del hidrotratamiento, demuestran claramente que la actividad de los catalizadores basados en Mo o W se puede aumentar notablemente mediante la incorporación de un promotor adecuado, usualmente cobalto o níquel. En algunos casos, la adición de un segundo promotor produce un efecto positivo, no solamente sobre la actividad y

---

selectividad en las reacciones de hidrotratamiento sino también sobre la estabilidad del catalizador y su mejora de tiempo de vida.

Sin embargo, uno de los puntos más controvertidos en el diseño de un catalizador de hidrotratamiento es el papel del promotor. En el modelo antiguo de *intercalación másica* se supone que en los catalizadores sulfurados existen especies  $\text{MoS}_2$  en la superficie del soporte. Las estructuras de  $\text{MoS}_2$  comprenden un plano de átomos de Mo entre dos planos hexagonales de átomos de azufre (Figura 3). Los átomos de promotor (Co, Ni) ocupan posiciones de intercalación octaédricas en los huecos entre las láminas. Teniendo en cuenta que la intercalación del promotor en cristales ideales de  $\text{MoS}_2$  no es energéticamente favorable, posteriormente se propuso el concepto de *pseudointercalación*, según el cual las posiciones que pueden ocupar los átomos de promotor quedan restringidas a los bordes de los cristales de  $\text{MoS}_2$ .

Una teoría alternativa considera que la introducción de Co o Ni incrementa el desorden estructural del  $\text{MoS}_2$  cristalino. En el crecimiento del cristal de  $\text{MoS}_2$ , el Co o Ni son impurezas que incrementan los defectos en la estructura del  $\text{MoS}_2$  y decrecen el tamaño del cristal. El decremento del tamaño del cristal mejora la actividad al incrementar el número de sitios activos, ya que como se mencionó anteriormente, los sitios activos se localizan en el borde de la estructura de  $\text{MoS}_2$  (20). En tal caso, el efecto promotor se debe al incremento de especies  $\text{Mo}^{3+}$  causada por la presencia de los átomos de promotor:



En los años setenta del siglo pasado, el modelo de *sinergia de contacto* fue propuesto por Topøse y colaboradores (23) donde se introduce el concepto de fase mixta “Co(Ni)-Mo-S”. De acuerdo con los estudios, los átomos de promotor (Co o Ni) se encuentran en los bordes o esquinas de las láminas de  $\text{MoS}_2$  en el mismo plano que los átomos de Mo, pero en posiciones equivalentes a las de Mo. Dependiendo de la estructura de las láminas de  $\text{MoS}_2$  (1010 o 1110), los átomos de promotor están coordinados a uno o dos átomos de Mo.

---

## 2.10. SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

Los sulfuros de metales de transición (TMS) son la única clase de catalizadores capaces de remover azufre, en presencia de hidrógeno, de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno (24). La actividad catalítica y la selectividad de los TMS surgen de las propiedades electrónicas y estructurales de los propios sulfuros (25). Los catalizadores de TMS, usados en refinерías, son generalmente sulfuros de molibdeno o tungsteno soportados en alúmina y promovidos por elementos del grupo VIII B (Co o Ni) (25).

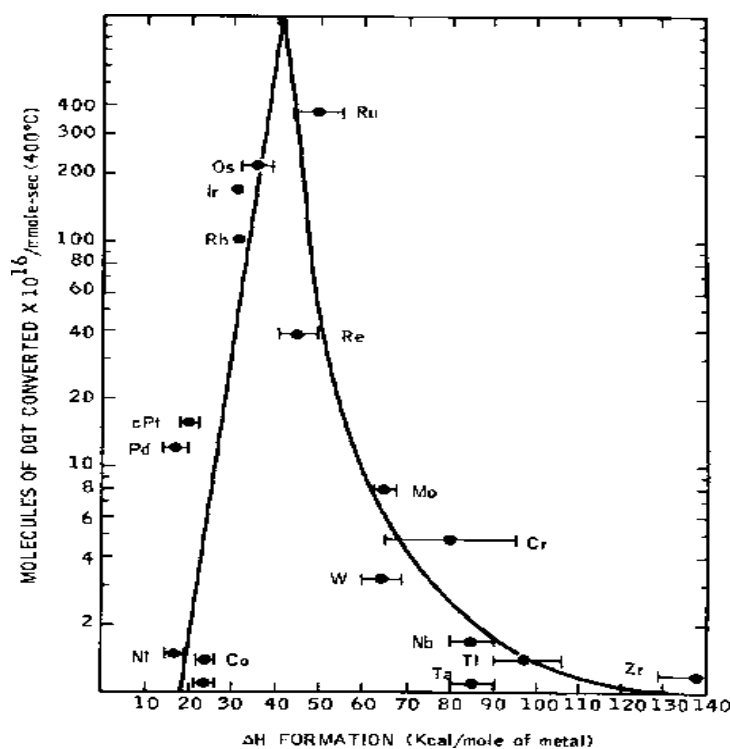


Figura 6. Correlación de la actividad de HDS vs el calor de formación de los sulfuros por mol de metal.

Chianelli *et. al* (25) fueron los primeros en proponer una explicación química para la sinergia basada en el calor de formación de los sulfuros. Los metales para los cuales los sulfuros presentan un elevado calor de formación están fuertemente enlazados al azufre; mientras que los sulfuros que tienen un bajo calor de formación se encuentran débilmente enlazados al azufre y la adsorción de la molécula orgánica raramente ocurre. Por lo tanto, los buenos catalizadores serán los metales en los cuales los sulfuros presentan un intermedio calor de formación,

---

ya que son lo suficientemente fuertes para conducir a una significativa adsorción de la molécula orgánica y lo suficientemente débiles para liberar H<sub>2</sub>S después de la desulfuración (Figura 6). Por otra parte, los TMS son resistentes al envenenamiento catalítico, por lo que son ampliamente usados en el proceso de desulfuración catalítica (26).

## **2.11. ZEOLITAS**

### **2.11.1. DEFINICIÓN**

La definición clásica de zeolita considera a un aluminosilicato con estructuras de poros bien definidos debido al alto grado de cristalinidad. Una definición más amplia de estos materiales denomina zeolitas a los átomos metálicos, clásicamente silicio o aluminio, que están rodeados por cuatro aniones de oxígeno para formar un tetraedro. Los metales tetraédricos, denominados T-átomos, se apilan en arreglos regulares que forman canales o poros (27). Los canales son de tamaño microscópico, y de hecho, tienen dimensiones de tamaño molecular de tal manera que a menudo se denominan *tamices moleculares*, esto es, tienen la propiedad de permitir o no la entrada de moléculas de acuerdo a su tamaño, a través de los diferentes canales (28).

Normalmente en las zeolitas el estado de oxidación del silicio es 4+, por lo que los tetraedros de silicio-oxígeno son eléctricamente neutros; sin embargo, el aluminio generalmente tiene un estado de oxidación de 3+, de modo que los tetraedros aluminio-oxígeno forman centros que son eléctricamente deficientes de un electrón. Es por esto que las estructuras de zeolitas son típicamente aniónicas, y los cationes de compensación de carga ocupan los poros para mantener la neutralidad eléctrica. Dichos cationes pueden participar en los procesos de intercambio de iones, lo cual produce algunas propiedades importantes para las zeolitas. Por mencionar, cuando los cationes son protones, la zeolita se convierte en ácido fuerte sólido. Dichos ácidos sólidos forman las bases de las aplicaciones de las zeolitas en catálisis (27).

---

### 2.11.2. CLINOPTILOLITA

Los minerales zeolíticos de la *Clinoptilolita* han sido observados en secuencias volcánicas de eras geológicas recientes localizadas cerca de la laguna de Cuitzeo (29), los cuales son de gran interés por su abundancia y su potencial valor económico.

La zeolita natural *Clinoptilolita* contiene una gran cantidad de cationes (Tabla 2), cuya presencia limita el uso de este material como soporte debido a su baja área específica BET (30).

---

Tabla 2. Composición elemental de una zeolita natural Mexicana (materia prima) después de calcinación (%) (EDX-TEM)

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
<b>Zeolita</b>	64.61	0.792	1.949	6.61	21.35	1.767	0.846	2.056

---

De manera particular, la *Clinoptilolita* presenta una estructura en forma de jaula que consiste de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidas por átomos de oxígeno compartidos (31), (30). Las cargas negativas de las unidades de  $\text{AlO}_4$  están balanceadas por la presencia de cationes intercambiables como Mg, Ca, Na, K y/o Fe (31), (30). Sin embargo, estudios de la *Clinoptilolita* como catalizador son hasta la fecha apenas existentes, ya que provee una actividad general muy baja, a pesar de la alta selectividad que han alcanzado (32).

### 2.12. MÉTODO DE LIXIVIACIÓN

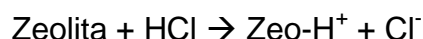
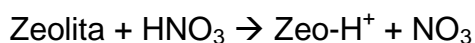
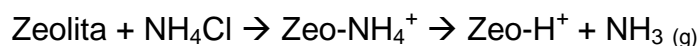
Las características de las zeolitas naturales son mejoradas por varios métodos como intercambio iónico con sales inorgánicas y bases alcalinas, lixiviación con ácido y calcinación con alta temperatura (33).

El tratamiento denominado lixiviación (del inglés *leaching*) consiste en someter a la zeolita a un tratamiento con cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) o ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) con la finalidad de intercambiar los iones presentes en la misma, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc., por iones amonio (o protones) de la molécula del cloruro de amonio (o de la molécula de ácido nítrico o ácido clorhídrico),

---

---

finalizando con una calcinación del aluminosilicato. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



El tratamiento ácido además causa dealuminación, es decir, la hidrólisis de los enlaces Al-Si-Al por medio de la remoción de Al de la estructura, y provoca la disolución de algunos materiales amorfos que bloquean los poros de la zeolita natural desarrollando la porosidad secundaria.

Los efectos más importantes de la lixiviación con ácidos con soluciones ácidas concentradas (>1 M) es remover selectivamente estructuras de aluminio de posiciones cercanas a sitios defectuosos y del área superficial externa (34); sin embargo, si el tratamiento es más agresivo, la dealuminización puede conducir a una parcial o total destrucción de la red cristalina (35), dejando así un material amorfo.

En general, la pérdida de cationes intercambiables debido al tratamiento ácido incrementa el área superficial específica y la porosidad, y modifica las propiedades de adsorción de la zeolita en función de la estructura, el contenido químico, la concentración, la naturaleza y la duración del contacto de la solución ácida con el adsorbente (35).

### **2.13. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE CATALIZADORES PARA HDS**

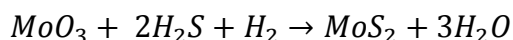
Tradicionalmente los catalizadores soportados se han sintetizado utilizando el método de impregnación (36), el cual consiste en poner los componentes metálicos en solución en contacto con el soporte, para que bajo el efecto de capilaridad, la solución con los metales se introduzca dentro de los poros del soporte. Posteriormente, se le somete a un proceso de secado y calcinación. La impregnación puede realizarse de dos maneras:

- 
- Impregnación húmeda (del inglés *wet impregnation*). En este método, el soporte es sumergido en una solución y la cantidad de ésta es superior a la cantidad de adsorción del soporte. Este tipo de impregnación permite una elevada área de contacto entre las especies metálicas y el soporte.
  - Impregnación por llenado de poro (del inglés *wetness impregnation*). En este caso, el soporte adsorbe toda la solución. Por tanto, la solución se transfiere rápidamente al interior de los poros del soporte por medio de fuerzas de capilaridad.

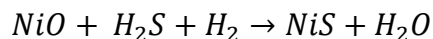
En la presente Memoria, el tipo de impregnación empleada para la preparación de los catalizadores HDS fue la húmeda.

#### **2.14. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de prueba de 3MeT deben ser activados mediante la sulfuración. Este proceso da lugar a la formación de especies activas que son los sulfuros metálicos. Lo anterior se logra mediante el cambio del estado de oxidación de Mo<sup>VI</sup> a Mo<sup>IV</sup>, de acuerdo a la reacción siguiente:



Mientras que para la activación del níquel utilizado como promotor en estado NiO, es sulfurado de acuerdo a la siguiente reacción:



#### **2.15. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Puesto que la catálisis es un fenómeno confinado a la superficie de los catalizadores a una escala esencialmente atómica, la identificación de las fases responsables de aquella se hace imprescindible. Por tanto, las técnicas de caracterización consisten en la máxima obtención de información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topografía, morfología, etc.) a partir

---

de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material. El estudio de la respuesta del material a la *perturbación* permite conocer las propiedades del mismo. Las técnicas de caracterización evaluadas en la zeolita y los catalizadores se resumen a continuación.

### **2.15.1. POTENCIAL ZETA**

La carga superficial de una partícula microscópica produce una diferencia en el potencial eléctrico (en milivolts) entre la superficie de un coloide y el volumen del líquido suspendido. Esta diferencia se denomina potencial zeta (PZ). El potencial zeta es fácilmente medido porque la carga del coloide se moverá cuando la suspensión se sitúe entre dos electrodos que tengan una diferencia de voltaje entre ellos, y su velocidad será proporcional al potencial zeta (37). Las medidas de PZ se aplican en el cálculo del punto isoeléctrico (PIZ), el cual se define como el pH para el cual el valor del PZ es de cero para diferentes sólidos (38).

### **2.15.2. FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>**

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa de los sólidos porosos se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C). Esta técnica se basa en los fenómenos de adsorción interfaciales entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa, cuyo grosor se va después incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio (P) hacia la presión de saturación del nitrógeno ( $P_0$ ) (39). Esta técnica se emplea para la determinación del área superficial BET, el volumen y la distribución de tamaño de poro, y las isotermas de adsorción de un material sólido, éstas últimas relacionan la presión parcial creciente del adsorbato (N<sub>2</sub>) y la cantidad del mismo que se adsorbe en el sólido (adsorbente).

El procedimiento de obtención de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo del sólido frente a la presión de nitrógeno en equilibrio, normalmente expresada como

---

presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a  $-196$  °C. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muestro, a la presión de equilibrio.

La descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la “distribución de tamaños de poro”, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de diámetro considerado. La IUPAC hace 3 distinciones de los tamaños de poro: (i) microporos (tamaño  $< 2$  nm), (ii) mesoporos, (2-50 nm), y (ii) macroporos ( $> 50$  nm).

### **2.15.3. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA**

Los estudios de acidez (concentración y fuerza de los sitios ácidos) de las muestras de zeolitas se llevaron a cabo mediante la técnica de desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD- $NH_3$ ). Se eligió amoniaco porque esta molécula puede estabilizarse en sitios ácidos y penetrar en poros estrechos, debido a su fuerte basicidad y pequeño tamaño. La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados. Importante señalar que en la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura, es decir, la temperatura a la que se encuentra un pico de TPD es una medida aproximada de la fuerza ácida de los sitios de adsorción (40).

---

#### **2.15.4. REDUCCIÓN CON HIDROGENO A TEMPERATURA**

##### **PROGRAMADA**

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante que permite obtener la información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor en su forma de óxido. Adicionalmente, los experimentos de reducción a temperatura programada permiten explorar la correlación existente entre la reducibilidad del precursor oxídico y la actividad de los catalizadores en estado sulfurado. Durante la reducción a temperatura programada una muestra oxidada, usualmente un óxido metálico  $MO_x$ , es reducido con un flujo de gas reductor, como hidrógeno o monóxido de carbono. Dado que la velocidad de flujo del gas reductor es constante, los cambios en la concentración de hidrógeno a una temperatura específica son proporcionales a la velocidad de reducción a dicha temperatura. Las concentraciones de hidrógeno registradas permiten obtener la información sobre la cinética de reducción; mientras que la máxima velocidad de reducción ocurre a la temperatura a la que se encuentra el pico máximo en el espectro de TPR (41). Esta técnica permite, por tanto, obtener información sobre la dispersión de las especies activas, así como de las interacciones metal-soporte y metal-metal.

#### **2.15.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

En la espectroscopia Raman la muestra es iluminada con luz monocromática que usualmente proviene de una fuente de radiación visible o infrarroja (42). Una pequeña fracción de la luz incidente interactúa con los modos vibracionales de una manera tal que la energía del estado de vibración se eleva o desciende. Por lo tanto, la dispersión Raman pierde o gana un pequeño incremento de energía la cual corresponde al modo de energía vibracional (43).

Esta técnica permite obtener información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, logrando así su identificación en pocos segundos.

---

Importante señalar que para materiales altamente dispersos como las zeolitas no es común encontrar en la literatura estudios del efecto de Raman, a menos que cuenten con estructuras altamente simétricas (44). La razón de esto es que Raman es intrínsecamente un fenómeno débil, y los espectros Raman de las zeolitas están continuamente oscurecidos por una amplia fluorescencia, la cual se origina, por ejemplo, por impurezas de Fe en la red (45).

#### **2.15.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Con la microcopia electrónica de barrido (del inglés *Scanning Electron Microscopy*, SEM) es posible obtener información acerca del tamaño, la forma y el arreglo de las partículas que conforman la muestra y su relación entre ellas a escala micrométrica y nanométrica. Las grandes ventajas de esta técnica son el rango de ampliación y la profundidad del campo de la imagen. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones, el cual provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios (electrones que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV) es la que se emplea para obtener una imagen de la muestra ya que proporciona una imagen más real de la superficie en estudio (46). Otra de las aplicaciones de la microscopia electrónica es la determinación de la composición en diferentes áreas mediante EDS (47).

#### **2.15.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) también conocida como espectroscopia electrónica de análisis químico (ESCA), es una técnica de análisis químico muy útil para investigar la composición química de las superficies sólidas (48), el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico, que involucra la irradiación de un sólido en condiciones de vacío con rayos X monoenergéticos y clasificando los electrones emitidos por su energía (48). Los fotones, con un poder de penetración en el sólido en el orden de 1-10 micrómetros, interaccionan con los átomos de ésta

---

región de la superficie por medio del efecto fotoeléctrico, provocando que los electrones sean emitidos. Esto significa que solo los electrones que se originaron dentro de las decenas de angstroms por debajo de la superficie del sólido pueden dejar la superficie sin pérdidas de energía para después ser detectados por un espectrómetro de electrones de acuerdo a su energía cinética (48).

Un detector hemiesférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura (en inglés *binding energy, BE*), que es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos. La energía de ligadura del electrón emitido de un orbital concreto depende principalmente del número atómico y del estado de oxidación y del entorno químico del elemento, es decir, depende de la densidad electrónica del elemento en un compuesto determinado.

#### **2.15.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

En la difracción de rayos X (DRX) el haz de rayos X con longitud de onda conocida incide sobre la muestra y se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo con la ley de Bragg.

La aplicación fundamental de DRX es la identificación cualitativa de la composición química, el ordenamiento estructural de muestras cristalinas (49), y la determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción. Cada sustancia cristalina tiene su difractograma característico, los cuales se recopilan en las fichas y libros de *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales.

#### **2.15.9. ESPECTROSCOPIA UV-Vis**

Diferentes moléculas absorben la radiación a distintas longitudes de onda. La región UV cae en el rango entre 190-380 nm y la región visible entre 380 y 750 nm. La radiación ultravioleta-visible interactúa con la materia generando un

---

espectro de absorción, el cual mostrará un número de bandas de absorción correspondientes a los grupos estructurales de la molécula. Cuando un átomo o molécula absorbe energía, los electrones son promovidos desde su estado fundamental hasta su estado excitado (transición electrónica) (50). Además, en una molécula, los átomos pueden rotar y vibrar respecto a otros. Estas vibraciones y rotaciones tienen un nivel de energía discreta.

La ley de Beer dice que la absorción es proporcional al número de moléculas absorbidas (concentración de moléculas absorbidas) y la ley de Lambert dice que la fracción de radiación absorbida es independiente de la intensidad de la radiación. Combinando ambas leyes, se obtiene la ley Beer-Lambert (51).

#### **2.15.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica útil para la investigación de la topografía de superficies y localización de componentes específicos. Esta técnica permite analizar la forma y tamaño de las fases activas de los sistemas catalíticos a la escala nanométrica, como es el caso de los sulfuros de molibdeno. El TEM utiliza un haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En el TEM los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases, defectos puntuales de la red atómica, arreglo y grado de ordenamiento de los átomos, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas (52). En el caso de precisarse un análisis elemental en una muestra no conductora, es necesario recubrir la superficie de un elemento lo más transparente posible a los rayos X, como carbón, oro o cobre (53).

---

### 3. ESTADO DEL ARTE

La idea de uso de la zeolita natural como soporte para los catalizadores de hidrotratamiento tiene su origen en el estudio de Ostrooumov y colegas (29). En el trabajo publicado en 2012, se menciona que los depósitos de zeolitas en Cuitzeo representan la formación más rica de zeolitas del suroeste y centro de México con un contenido mayor al 70 % en peso, por lo que podría ser una herramienta efectiva para aplicaciones tecnológicas y ambientales.

En el estudio posterior realizado en 2014 por los investigadores de esta Universidad (54), se usó la zeolita natural *Clinoptilolita* como soporte de los catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W. Los catalizadores sulfurados fueron ensayados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En esta reacción difícil, los catalizadores presentaron una baja actividad catalítica con respecto a su homólogo no soportado. Los resultados de la caracterización físico-química de estos catalizadores indicaron que la eliminación de los cationes de la estructura porosa de la zeolita sería imprescindible para un incremento de su área superficial BET, ya que es bien sabido que un soporte con buenas propiedades texturales presentará mejor dispersión de la fase activa, y en consecuencia, puede dar lugar a un aumento de la actividad catalítica en la reacción de HDS.

El mejor método para obtener un aumento del área específica BET de la zeolita natural es el método de lixiviación ácida. En este aspecto el trabajo de Roberge y Hölderich en el 2002 (34) demostró que una lixiviación ácida con soluciones de HNO<sub>3</sub> con concentraciones mayores a 1 M remueve selectivamente el aluminio de la estructura así como del área superficial externa. Este método fue empleado recientemente para eliminar Al de la zeolita *Clinoptilolita* originaria de Slovakia (55) resultando efectivo en la reacción de isomerización de  $\alpha$ -pineno.

Catalizadores de Cu soportados en las zeolitas *Clinoptilolita* y *mordenita*, originarias de Cuba, fueron también probados en la reacción de la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno (56), (57), obteniéndose para ambos catalizadores conversiones de NO cercanas a 95 %. Sin embargo, al contrario del

---

catalizador soportado en *mordenita*, el catalizador soportado *Clinoptilolita* mostró desactivación en la reacción de la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno en presencia de SO<sub>2</sub>. Esto se explicó teniendo en cuenta el fácil bloqueo de los más estrechos canales de la zeolita *Clinoptilolita* por el sulfato de amonio formado (57).

---

#### 4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Establecida la importancia de los procesos de hidrotratamiento para la solución de los problemas medioambientales creados por las emisiones no deseadas de  $\text{SO}_x$  a la atmósfera, se planteó como objetivo principal el diseño de nuevos catalizadores eficientes para la eliminación del azufre de las gasolinas, incidiendo en las funcionalidades del soporte y la naturaleza de las fases activas. Con referencia a los soportes nuevos, las zeolitas de estructura porosa han atraído un amplio interés para la preparación de catalizadores de sulfuros metálicos soportados altamente dispersados debido a que el factor controlador de la actividad y la selectividad es la dispersión del componente activo. Dichos soportes combinan un gran número de sitios activos distribuidos a través de la red de canales y cavidades. Además, el uso de zeolitas naturales como soporte ha sido escasamente explorado.

Con este propósito, el objetivo de la presente investigación fue determinar las propiedades de catalizadores de Ni y Mo soportados en una zeolita natural mexicana *Clinoptilolita* con la finalidad de explorar su uso potencial como soporte de catalizadores para la reacción de hidrosulfuración, mejorando así la calidad de las gasolinas y disminuyendo la contaminación ambiental. La consecución de este objetivo contempla además el estudio de la actividad de los catalizadores sintetizados frente a alimentaciones modelo, así como su caracterización físico-química exhaustiva con el fin de conseguir el conocimiento detallado de estos sistemas catalíticos que permita fijar los desarrollos de la presente línea de investigación.

---

## 5. HIPÓTESIS

La aplicación de tratamientos iónicos en la zeolita natural *Clinoptilolita* modificará sus propiedades texturales favoreciendo la dispersión de fases activas de sulfuros de NiMo y permitiendo su aplicación como catalizador en la reacción de hidrodesulfuración; además, sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas dependerán de la carga metálica y de las condiciones del tratamiento iónico.

---

## 6. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar catalizadores de sulfuros de NiMo soportados en una zeolita natural Clinoptilolita y estudiar su aplicación en la remoción de azufre en la reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno.

### 6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Modificar las propiedades texturales de la zeolita natural utilizando un tratamiento de lixiviación, y seleccionar el mejor de ellos en base al área superficial específica BET.
- b) Caracterizar la zeolita utilizada como soporte con la finalidad de obtener información de sus propiedades fisicoquímicas.
- c) Preparar los catalizadores de tipo bimetálico mediante el método de impregnación y su posterior tratamiento en atmósfera reductora ( $H_2/H_2S$ ) con la finalidad de obtener las fases activas adecuadas para reacciones de remoción de azufre.
- d) Estudiar los catalizadores en su estado de óxidos y sulfuros mediante diferentes técnicas analíticas, con la finalidad de obtener información de sus propiedades fisicoquímicas.
- e) Determinar la actividad catalítica y la selectividad en un reactor continuo en la reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno a diferentes temperaturas.
- f) Establecer la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

---

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1. GENERAL

En la Figura 7 se muestra un esquema general de la metodología seguida.

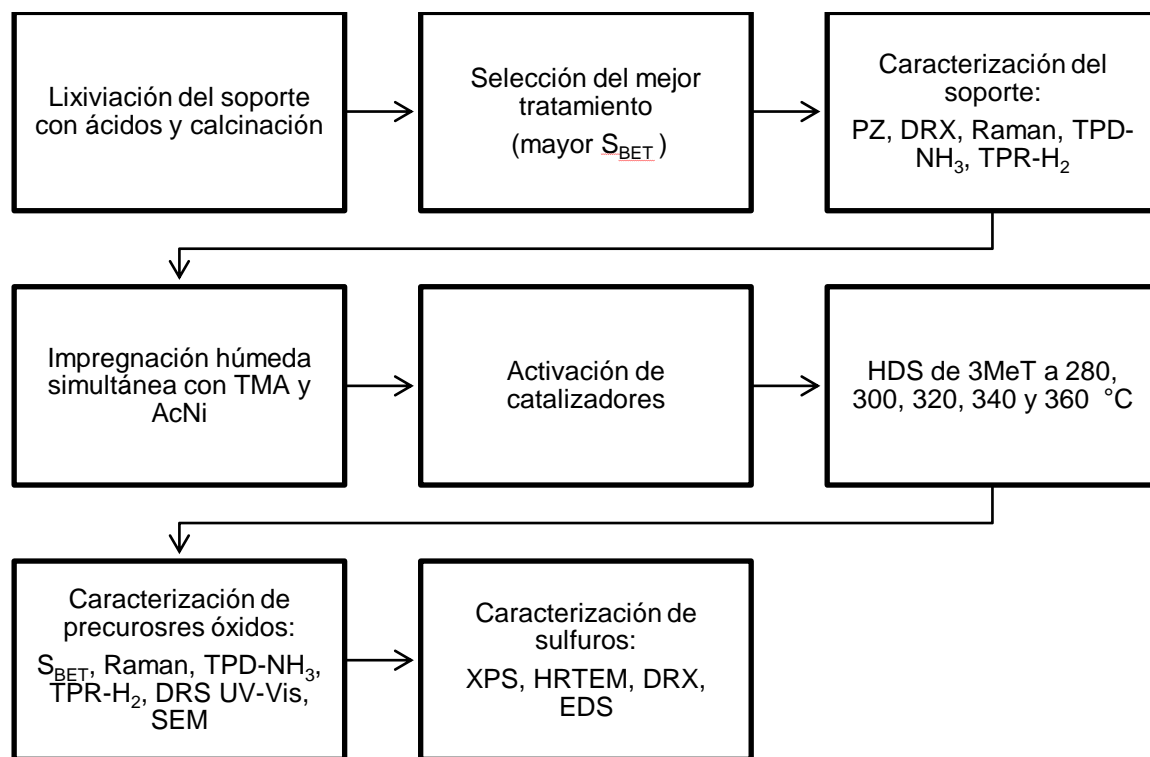


Figura 7. Metodología general.

### 7.2. LIXIVIACIÓN DEL SOPORTE

Durante los tratamientos químicos se emplearon como reactivos HCl, HNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl a distintas condiciones con la finalidad de seleccionar aquel que proporcionara una mayor área superficial específica BET del soporte. En la Tabla 3 se muestra un resumen de los tratamientos que arrojaron mejores resultados.

Tabla 3. Resumen de tratamientos iónicos realizados a la zeolita.

Muestra	Ácido	Concentración [M]	Temperatura de agitación (°C)	tiempo de agitación (h)	mL solución / gr de zeolita	Calcinación (500°C)
T25-t24-C14	HNO <sub>3</sub>	1	25	24	10	14h
T25-t24	HNO <sub>3</sub>	1	25	24	10	5h
T80-t4	HNO <sub>3</sub>	1	80	4	10	5h
T80-t24	HNO <sub>3</sub>	1	80	24	10	5h
HC-T25-t24	HCl	12	25	24	10	5h
T80-t8	HNO <sub>3</sub>	1	80	8	20	3h
T80-t48	HNO <sub>3</sub>	1	80	48	10	5h

\* Todas las muestras fueron secadas en estufa a 110°C durante 14h antes de ser calcinadas.

Los tratamientos seleccionados para los soportes fueron los de T80-t24 y T80-t48 (que de ahora en adelante se nombran como 24h y 48h, respectivamente). En el caso del soporte 24h, la zeolita molida y tamizada a 297 mics se trató con una solución acuosa de HNO<sub>3</sub> 1 M, con una proporción de 10 ml de disolución por 1 gramo de zeolita, a una temperatura de 25 °C y agitación de 24 horas. Al final de la agitación la zeolita fue filtrada, y el filtrado fue lavado repetidamente con agua destilada y secado en estufa a 110 °C durante 14 h. Posteriormente, la muestra fue calcinada en mufla con atmósfera estática de aire a 500 °C durante 14 horas, con lo que se consiguió estabilizar y completar la activación de la forma ácida de la zeolita natural. En el caso de la muestra 48h, lo único que cambió respecto al soporte 24h fue el tiempo de agitación a 48 h.

### 7.3. SÍNTESIS DE PRECURSORES OXÍDICOS

La síntesis de los precursores oxídicos se logró mediante el método de impregnación húmeda simultánea empleando como sales precursoras de los metales molibdeno al tetramolibdato de amonio hidratado (TMA) y del níquel al acetato de níquel tetrahidratado II (AcNi). En el anexo 13 se muestran los cálculos de la impregnación y en la sección 13.2 el procedimiento para realizarla.

---

Tabla 4. Resumen de los catalizadores sintetizados.

Gramos de MoO<sub>3</sub> por cada 100 gramos de soporte  
/ soporte optimizado seleccionado

25g / 24h
25g / 48h
18g / 24h
18g / 48h
13g / 24h
13g / 48h
8g / 24h
8g / 48h

---

El resumen de los catalizadores sintetizados se muestra en Tabla 4. Se observa que las variaciones que se realizaron fueron los gramos de MoO<sub>3</sub> por cada 100 g de soporte y el tipo de soporte utilizado.

#### 7.4. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN

Para la activación de los catalizadores se depositaron 0.1 g de catalizador en un reactor de flujo continuo con una mezcla al 15% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> y un flujo de 40 mL/min. La sulfuración de la muestra se realizó a 400 °C (10 °C/min) por 1 h. Una vez activado, el catalizador fue enfriado y estabilizado hasta 280 °C, que corresponde a la primera temperatura de reacción (T<sub>rx</sub>). Posteriormente, un flujo de 70 mL/min de H<sub>2</sub> (f<sub>H2</sub>) se hizo pasar a través del saturador que contiene al 3-metil tiofeno (3MeT), de manera que a la salida del saturador se obtuvo un flujo de H<sub>2</sub> saturado con 3MeT a 20 °C (Figura 8). Este flujo ingresó por la parte superior del reactor para dar lugar a la reacción de HDS entre el 3MeT y el catalizador ya activado. Finalmente, una vez ocurrida la reacción, el flujo sale por la parte inferior del reactor con dirección al cromatógrafo *Agilent Technologies 7820A GC System* con la finalidad de cuantificar las áreas cromatográficas del reactivo restante y de los productos formados.

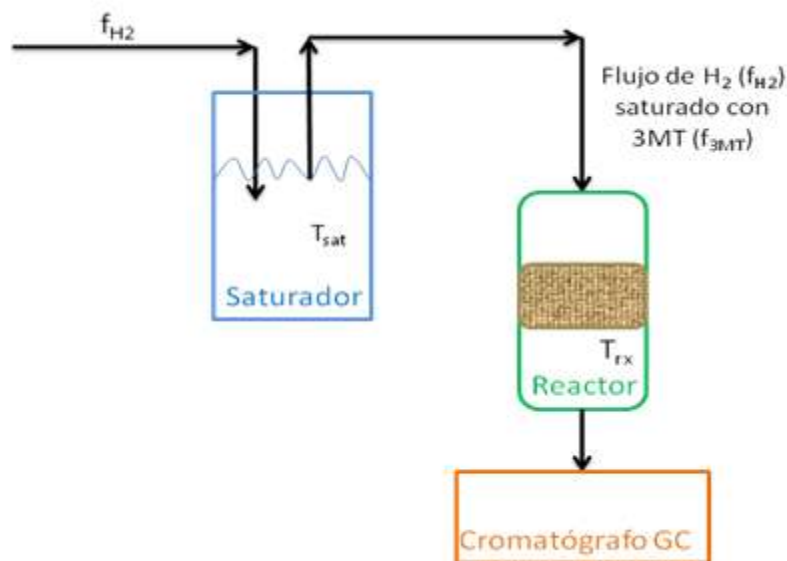


Figura 8. Esquema de reacción del 3MeT con los catalizadores activados.

Además de la temperatura de reacción ( $T_{rx}$ ) de 280 °C, la temperatura fue ajustada manualmente a 300, 320, 340 y 360 °C, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. En todos los experimentos se trabajó a la presión atmosférica de hidrógeno.

Los cálculos relacionados con la actividad catalítica: porcentaje de conversión, velocidad de reacción, selectividad HYD/DSD y rendimiento se muestran en el anexo 13.3.

## 7.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 7.5.1. POTENCIAL ZETA

Para la determinación del punto isoeléctrico (PIZ) del soporte se empleó un *Zeta-Meter System 3.0*, el cual consta de una celda electroforética de acrílico tipo II-UVA y electrodos de platino.

### 7.5.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Para la determinación de las isothermas de  $N_2$  del soporte y los catalizadores de base zeolítica se utilizó un equipo *Micromeritics ASAP-2000* conectado a un ordenador que controla, almacena y procesa los datos. Las muestras (0.7-1.0 g)

---

se desgasificaron previamente bajo un flujo de argón de 350 °C durante 16 h a  $5 \times 10^{-3}$  mbar de presión hasta la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenido en los poros de las zeolitas. Posteriormente se sometieron a presiones crecientes de N<sub>2</sub> a la temperatura de -196 °C hasta alcanzar la saturación. De los datos tomados a presiones relativas inferiores a  $P/P_0 = 0.3$  se obtuvo la superficie específica aplicando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (llamado método BET), y tomando un valor de 0.162 nm<sup>2</sup> para la sección transversal de la molécula de N<sub>2</sub> adsorbida. El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir, que contempla la adsorción en multicapas. La distribución de poro de los sustratos fueron obtenidos empleando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

### **7.5.3. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA**

En esta Memoria, para los estudios de acidez de los precursores calcinados se utilizó un equipo *Micromeritics TPR/TPD 2900* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), éste último, previamente calibrado con cantidades conocidas de amoniaco. Las muestras (0.05 g) fueron desgasificadas.

En una primera etapa, la muestra se coloca en un reactor tubular de cuarzo en forma de U en el interior del horno. Posteriormente se llevó a cabo un pretratamiento para limpiar la superficie de la muestra (0.05 g) bajo un flujo de H<sub>2</sub> (99.996%) y con una rampa de 15 °C/min hasta 300 °C durante 30 min. Simultáneamente, se llevó a cabo la estabilización de la línea base. Posteriormente, las muestras fueron enfriadas hasta 100 °C para dar inicio a la adsorción de NH<sub>3</sub>. Para ello se saturó la muestra con una corriente de NH<sub>3</sub> (5% NH<sub>3</sub>/He) durante 0.5 h. Después se realizó la desorción física del NH<sub>3</sub> con He durante 15 min hasta llegar a la temperatura ambiente. Para finalizar, se procedió a la desorción química del NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) desde la temperatura ambiente hasta 750 °C con una rampa de 10 °C/min.

La temperatura se controló con un programador lineal que recoge la señal de dos termopares tipo K situados en la pared del horno y en el interior del reactor, en

---

contacto íntimo con la muestra. La adquisición de datos se realizó con un ordenador acoplado al equipo que permite la adquisición de datos en continuo y su posterior procesado. Para conocer la cantidad total de centros ácidos de los precursores oxídicos, se integró el área bajo la curva para determinar la acidez total en base a su perfil de desorción empleando Origin 9, el cual ajusta los parámetros por el método de Gauss. La acidez débil, media y fuerte fue definida como el área bajo la curva de los picos en los intervalos de temperatura de 100-200 °C, 200-300 °C y 300-500 °C, respectivamente.

#### **7.5.4. REDUCCIÓN CON HIDROGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA**

Para el estudio de reducción con hidrogeno a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) de las muestras sintetizadas, se utilizó el equipo *Micromeritics TPR/TPD 2900* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), que trabaja con una corriente de 50 mA. Las medidas se realizaron con 50 mg de muestra situada en el reactor tubular de cuarzo sobre un tapón de lana de cuarzo. Primeramente, los precursores oxídicos fueron desgasificados a 100 °C durante 30 min con un flujo de He. La temperatura del horno y de la muestra se controló con un programador lineal que recoge la señal de dos termopares tipo K situados en la pared del horno y en el reactor tubular en contacto íntimo con la muestra, respectivamente. Para la reducción, se usó una mezcla reductora del 10% en volumen de hidrógeno en argón con un caudal total de 50 cm<sup>3</sup>/min. La corriente de gas se divide en dos, de igual caudal, que al entrar al equipo se dirigen al detector (referencia) y a la muestra. Con el objetivo de condensar el agua procedente de la reducción, la corriente de gas de salida se pasa por una trampa fría, refrigerada por 2-propanol fundente, que mantiene una temperatura de -90 °C durante todo el experimento. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min hasta alcanzar 850 °C, temperatura en la que se daba por finalizado el ensayo. El consumo de hidrogeno se determinó analizando continuamente el cambio en la concentración de hidrógeno en la salida de gas después de la reducción.

---

### 7.5.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

.Los espectros Raman de los precursores oxídicos fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro Raman modelo *Renishaw in Via Microscope* equipado con un detector óptico CCD y dos láseres, uno emitiendo a 532 nm y 100 mW de potencia máxima, con un monocromador de 1800 líneas/mm para eliminar la dispersión elástica; y otro emitiendo a 785/532 nm y 300 mW de potencia máxima y con un monocromador de 12000/1800 líneas/mm. El láser empleado fue el de una longitud de onda de 532 nm. Se utilizó un control computarizado XY con una resolución espacial de 0.1  $\mu\text{m}$  y un microscopio co-focal con objetivos de 10, 20, 50 y 100X, lo cual permitió tener resoluciones espaciales de aproximadamente 10, 5, 2 y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La resolución espectral de este equipo es de 1  $\text{cm}^{-1}$  con un objetivo de 50X. Para evitar problemas de difusión, las muestras fueron analizadas en forma de polvo; mientras que para tener certeza de que las muestras eran homogéneas, los espectros se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra. Esta técnica permitió identificar los diferentes tipos de especies superficiales de Mo presentes en los catalizadores.

### 7.5.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La preparación de la muestra para obtener imágenes SEM de los soportes optimizados y los precursores oxídicos fue sencilla. El microscopio SEM que se empleó fue un modelo *Hitachi TM-1000* y las imágenes obtenidas fueron tomadas en una escala micrométrica y nanométrica.

### 7.5.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

El equipo que se ha empleado para el análisis químico superficial de las muestras fue un espectrómetro *VG Scientific LTD* equipado con cámara de pretratamiento ( $10^{-6}$  mbar) y cámara de alta presión de vacío UHV ( $10^{-8}$  mbar). Una vez que la muestra sulfurada es sometida a vacío es irradiada con rayos X. Los electrones de los átomos excitados en la superficie del catalizador (3 nm de profundidad) son los que logran llegar al detector para su posterior procesamiento. En el ordenador

---

se miden las áreas de los componentes de los picos más intensos y se asignan las energías de ligadura, cuyo valor es característico de los elementos y de su nivel de energía.

A partir de los espectros de los catalizadores analizados, se calcularon las energías de ligadura de los electrones en los distintos orbitales atómicos, midiendo las energías cinéticas de los correspondientes picos del espectro. Adicionalmente se llevó a cabo la determinación cuantitativa de los elementos presentes en la superficie de las muestras, calculando las diferentes relaciones atómicas en la superficie.

#### **7.5.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Las medidas de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro *PANalytical* modelo *Xpert Pro* que utiliza la radiación  $\text{CuK}_{\alpha=1/2}$  ( $\lambda=0.15406$  nm) con un filtro de níquel. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas y un registro gráfico (software *X'Pert High Score Plus*). El método escogido fue el diagrama de polvo cristalino, para ello las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de vidrio amorfo que no da interferencias con la línea base. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV, 25 mA y una velocidad de barrido de 0.02 grados cada 0.5 s en un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre 5 y 75°.

#### **7.5.9. ESPECTROSCOPIA UV-Vis**

La espectroscopia UV-V de los catalizadores en su forma óxida fue realizada en un rango de 200 a 900 nm a temperatura ambiente empleando espectrómetro UV-Vis *Cary 5000* equipado con una esfera de integración.

#### **7.5.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN**

Para las medidas de TEM se utilizó un microscopio *JEOL JEM* que alcanza un potencial de aceleración de 200 kV. Los catalizadores frescos sulfurados se pulverizaron en un mortero de ágata y se suspendieron en ciclohexano. Las muestras sulfuradas e inmersas en ciclohexano fueron sonicadas durante 5 min

---

para permitir la dispersión de las partículas. Después, una o más gotas de muestra fueron colocadas en una rejilla 400 mesh Cu con malla *Lacey Carbon* y secadas a temperatura ambiente. Luego, la rejilla con la muestra es colocada en el portamuestras del microscopio para ser analizadas. Los electrones generados por el cristal hexaboruro de lantano son acelerados a 200 KV para permitir una mayor penetración del haz en la muestra y poder así cuantificar los electrones transmitidos. La serie de imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión fueron procesadas en el software *Gatan Digital Micrograph* para el cálculo de las distancias interplanares. Para cada muestra se tomaron al menos 10 imágenes representativas.

#### **7.5.11. MAPEO DE ELEMENTOS QUÍMICOS Y ANÁLISIS PUNTUAL**

Para el mapeo de los elementos químicos se empleó el microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM-7600F FE-SEM* acoplado con un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para la obtención de un mapeo de los elementos químicos presentes en la muestra y de su análisis puntual.

Para la preparación de las muestras, los catalizadores inmersos en ciclohexano se lavaron con isopropanol (99.88 %) 24 h antes del análisis con el microscopio. Después, la muestra, al ser no conductora, fue metalizada 15 min antes del análisis. En esta parte, el Cu es ionizado y depositado en la superficie de la muestra formando una película de grosor nanométrico. Luego, la muestra se somete a UHV ( $9.6 \times 10^{-5}$  Pa) para finalmente ser analizada.

---

## 8. RESULTADOS

### 8.1. LIXIVIACIÓN DEL SOPORTE

De los tratamientos presentados en la Tabla 3 se obtuvieron las áreas superficiales BET más elevadas para los tratamientos realizados con HNO<sub>3</sub> durante 24 h y 48 h (T80-t24 y T80-t48), respecto a los valores presentados de la zeolita natural, ya que ésta es prácticamente triplicada (Tabla 5). Por este motivo, ambos soportes fueron seleccionados para la síntesis de los catalizadores bimetálicos.

El área superficial que presentan los soportes seleccionados, en comparación con la zeolita natural, se debe a que los intercambios iónicos lograron remover los cationes depositados en la superficie de la zeolita y/o aquellos que bloquean los poros de la misma.

Tabla 5. Soportes seleccionados para la síntesis de catalizadores por su área BET.

Muestra	Ácido	Concentración [M]	Temperatura de agitación (°C)	tiempo de agitación (h)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
Natural	--	--	--	--	22
T80-t24 (24h)	HNO <sub>3</sub>	1	80	24	63
T80-t48 (48h)	HNO <sub>3</sub>	1	80	48	59

Se observa que un mayor tiempo de contacto de la solución ácida con el soporte no logró una mayor remoción de los cationes de la zeolita, ya que el área BET no se incrementa. Cabe señalar que con el resto de los soportes de la Tabla 3 se obtuvieron áreas superficiales próximas a los 40 m<sup>2</sup>/g, por lo que no fueron seleccionados.

### 8.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA Y REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN

#### 8.2.1. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN

En la Figura 9 se muestra el porcentaje de conversión para los catalizadores en la reacción de HDS de 3MeT. La tendencia a la conversión para todas las temperaturas es 25g/24h > 25g/48h > 13g/24h > 8g/24h > 18g/24h > 18g/48h > 13g/48h > 8g/48h. Se observa que el porcentaje más bajo de conversión en todo

el intervalo de temperaturas corresponde al catalizador 8g/48h donde la máxima conversión corresponde a un 4 % a 360 °C; mientras que la máxima conversión, para todo el intervalo de temperaturas a excepción de 300 °C, corresponde al catalizador 25g/24h, obteniéndose a la misma temperatura de 360 °C la máxima conversión del 23 %. Para todos los catalizadores, se observa una tendencia proporcional en el porcentaje de conversión con la temperatura de reacción.

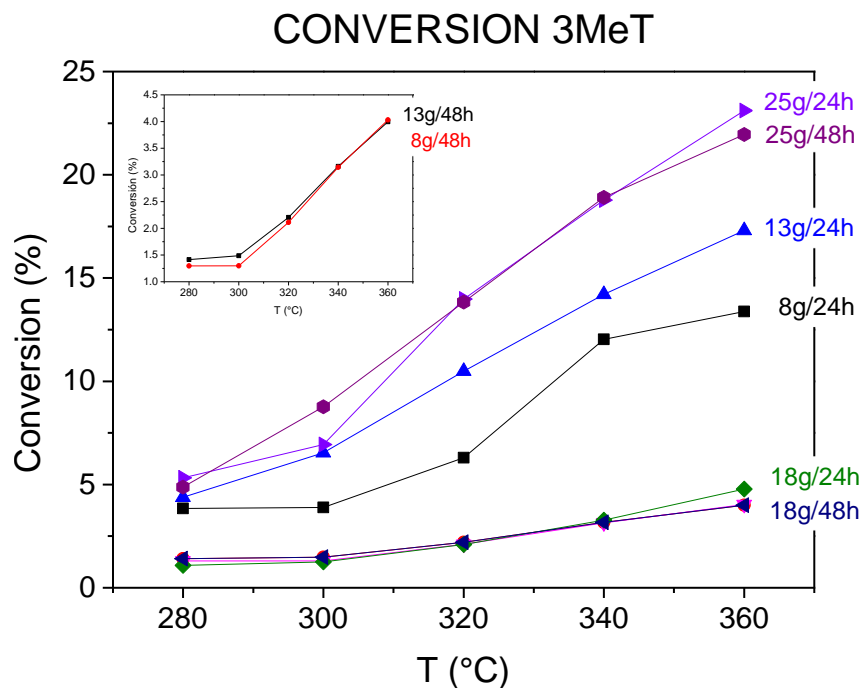


Figura 9. Porcentaje de conversión de la molécula 3MeT.

Se visualiza que los catalizadores con mayor conversión son aquellos que presentan el mayor porcentaje de  $\text{MoO}_3$  (25g/24h y 25g/48h); mientras que el catalizador 8g/48h, con menor conversión, tiene el menor porcentaje de  $\text{MoO}_3$ .

Por otra parte, el que la máxima conversión ocurra a la temperatura más alta evaluada sugiere que el catalizador no se desactiva, lo cual es deseable principalmente porque lo que se busca en un catalizador es que resista elevadas temperaturas de trabajo.

---

## 8.2.2. SELECTIVIDAD HYD/DDS

Por otro lado, en la Figura 10 se muestra la selectividad de los catalizadores que presentaron la mayor y la menor actividad respectivamente. Los gráficos del resto de los catalizadores se muestran en el anexo 13.3.5 (Figura 27).

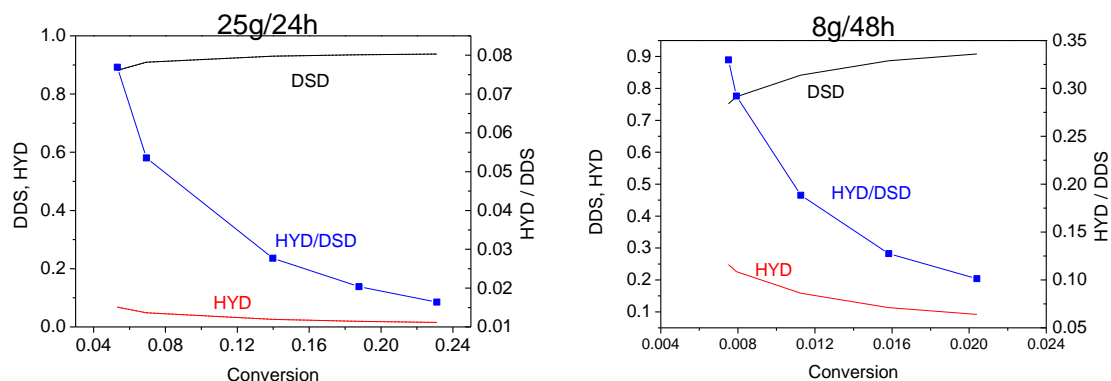


Figura 10. Selectividad HYD/DSD de los catalizadores más y menos activo.

Se observa para todos los catalizadores preferencia hacia la ruta desulfuración directa DSD, lo cual se traduce en un ahorro en la cantidad de hidrogeno y en una mayor cantidad de sitios disponibles para llevar a cabo la reacción catalítica.

## 8.2.3. RENDIMIENTO

En la Figura 11 se muestra el rendimiento de los catalizadores 25g/24h y el del 13g/48h. Los gráficos para el resto de catalizadores se muestran en el anexo 13.3.6 (Figura 28). Todos los catalizadores siguen la tendencia 2MBN2 > Isopreno > 3MBN1 > 2MBN1 > 3MTHT > 3MBT1 > 2MBT1; con excepción del catalizador 13g/48h donde el mayor producto es 2MBT1.

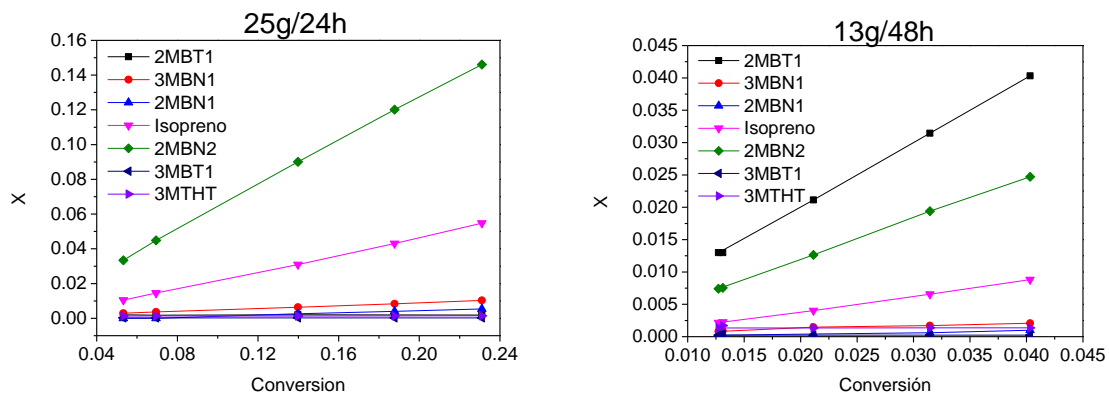


Figura 11. Rendimiento de 25g/24h y 13g/48h. 3MTHHT: 3-metil tetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol.

Los productos obtenidos en mayor cantidad corresponden con los productos de la ruta DSD, lo cual corrobora la selectividad de la reacción.

### 8.3. CARACTERIZACIÓN

#### 8.3.1. POTENCIAL ZETA

Los resultados obtenidos a partir de la determinación del potencial zeta (PZ) de la zeolita calcinada y de los soportes seleccionados se muestran en la Figura 12. Se observa que el punto isoeléctrico de los soportes se encuentra entre un pH de 0.8 y de 0.9, lo cual coincide con lo mencionado por Kosmulski (2004) (58) donde señala que las tobas zeolíticas tienen su punto isoeléctrico (PZC) a un pH < 2.0, si es que se puede determinar.

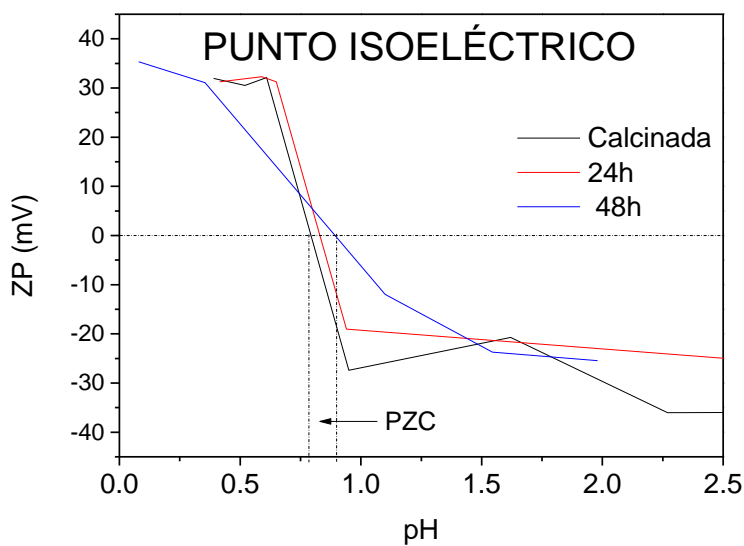


Figura 12. Potencial zeta de soportes seleccionados y zeolita calcinada.

La determinación del punto isoeléctrico es fundamental para la síntesis de catalizadores, ya que permite establecer la región del pH dentro de la cual se debe mantener a la solución con el soporte y las sales precursora de manera que ocurra la adsorción de las especies metálicas en la interfase solución/sólido. Durante el proceso de impregnación húmeda simultánea se mantuvo en un pH de 2.0, un poco por encima del punto isoeléctrico, para permitir la interacción de las especies.

Existen varios modos de deposición interfacial de los iones de sulfuros de metales de transición (TMIS). Una forma de valorar el modo de deposición de los TMIS es considerando el pH. Cuando ocurre la adsorción electrostática o la adsorción a través de enlaces de hidrógeno, los grupos receptores se mantienen prácticamente intactos y el pH no cambia marcadamente (17). En nuestro caso, al mantenerse la solución de los precursores y el soporte con poca variación en el pH durante el proceso de la impregnación podría considerarse que ocurre una adsorción electrostática o una adsorción a través de enlaces de hidrógeno entre las especies. En el caso de la adsorción electrostática simple, ésta ocurre cuando los iones son acumulados en la interfase al estar la superficie cargada con la carga opuesta al ion y no existe una interacción específica con los grupos

---

oxo/hidroxo superficiales (Figura 13) (17). Además señalar que, en el caso de las zeolitas, el intercambio iónico ocurre en la estructura en los sitios de aluminio, el cual es muy fuerte e independiente del pH de la solución (17).

Por otra parte, el signo y magnitud del potencial zeta refleja el signo y magnitud de la carga sobre la partícula (59). La Figura 12 indica a partir del pH = 0.8, un potencial negativo con una tendencia a los -20 mV para los soportes tratados; mientras que para la zeolita calcinada es de -35 mV, de manera que se concluye que el tratamiento *leaching* provocó una variación en el mismo.

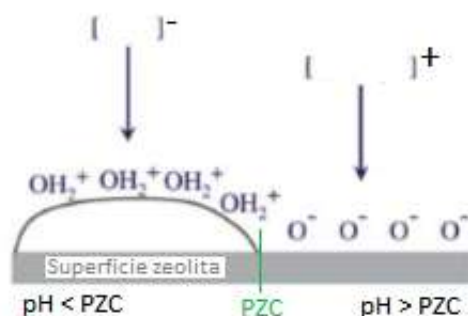


Figura 13. Esquema del potencial superficial de la superficie de la zeolita en función del PZC Adaptado de (17). Los OH<sub>2</sub><sup>+</sup> se conocen como grupos hidroxilo y los O<sup>-</sup> como grupos oxo superficiales.

El ZP negativo para pH > PZC (Figura 13) se debe a que los grupos hidroxilo son desprotonados y se cargan negativamente (Figura 13) (60). En el caso del pH < PZC, los grupos hidroxilo superficiales son protonados y se cargan positivamente por lo cual la superficie puede adsorber complejos metálicos aniónicos (17). En base a lo anterior, se puede afirmar que el complejo de las sales de níquel y molibdeno debe tener carga positiva, ya que impregnación se realizó a pH > PZC, de manera que se pudo haber logrado la interacción electrostática entre las especies metálicas y el soporte.

### 8.3.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Los parámetros estructurales correspondientes a los materiales mesoporosos, tal como el área superficial específica  $S_{BET}$  de los catalizadores ( $S_{BET\_cat}$ ) y de los soportes ( $S_{BET\_sop}$ ); así como el volumen de poro  $V_p$ , y diámetro promedio de poro  $D_p$  de los catalizadores en su estado de óxidos se presentan en la Tabla 6.

La forma de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> para todos los precursores oxídicos así como para el soporte es esencialmente idéntica, presentando un ciclo de histéresis en el mismo rango de presiones relativas, indicativos de la presencia de mesoporos. El área superficial específica tiene un decremento significativo, en todos los catalizadores, de alrededor del 65 % después de la impregnación de los metales (Tabla 6). La elevada carga metálica para el caso del catalizador 25g/24h provoca un ligero aumento de la superficie BET con respecto al catalizador 8g/24h, lo que sugiere que los cristales de MoO<sub>3</sub> son grandes en la superficie exterior del soporte. En cuanto al tamaño de poro, se consideran que se encuentran en el orden de los mesoporos (según la IUPAQ), al tener su diámetro entre los 2-50 nm.

Tabla 6. Propiedades estructurales de los catalizadores.

Muestra	S <sub>BET_Sop</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET_cat</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
<b>8g/24h</b>	63	23	--	--
<b>13g/24h</b>		24	--	--
<b>18g/24h</b>		24	0.05	6.7
<b>25g/24h</b>		25	0.05	7.0
<b>8g/48h</b>	59	20	--	--
<b>13g/48h</b>		26	--	--
<b>18g/48h</b>		23	0.04	6.7
<b>25g/48h</b>		25	0.05	7.4

Por otra parte, en la Figura 14 se aprecia la distribución del tamaño de poro calculada con el método BJH de los catalizadores con mayor porcentaje de MoO<sub>3</sub>. Se aprecia en todos ellos la tendencia a la aparición de un diámetro alrededor de los 3.8 nm en una mayor proporción, aunque también aparecen poros en el rango de 5 a 25 nm.

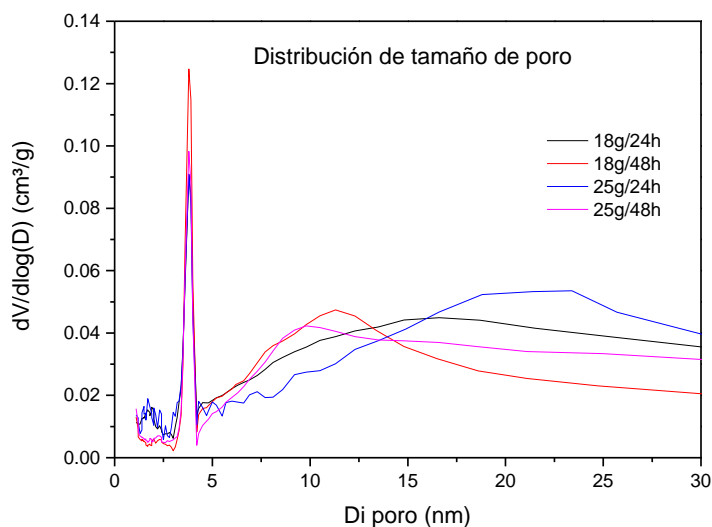


Figura 14. Distribución de tamaño de poro

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes y de los catalizadores con mayor porcentaje de  $\text{MoO}_3$  se presentan en la Figura 15, las cuales corresponden a las tipo IV según la IUPAQ y son características de materiales mesoporosos y con elevada energía de adsorción (61). Este tipo de isothermas contiene histéresis atribuida a la mesoporosidad, la cual resulta ser del tipo H4 ya que cubre un amplio rango de la presión relativa  $P/P_0$ . La histéresis indica condensación capilar en meso y macroporos. La condensación capilar es la fase final del proceso de adsorción de un vapor en un sólido poroso y permite determinar la distribución de tamaños de poros en sólidos mesoporosos. Los poros característicos resultan ser del tipo hendidura (del inglés *slit-like pores*).

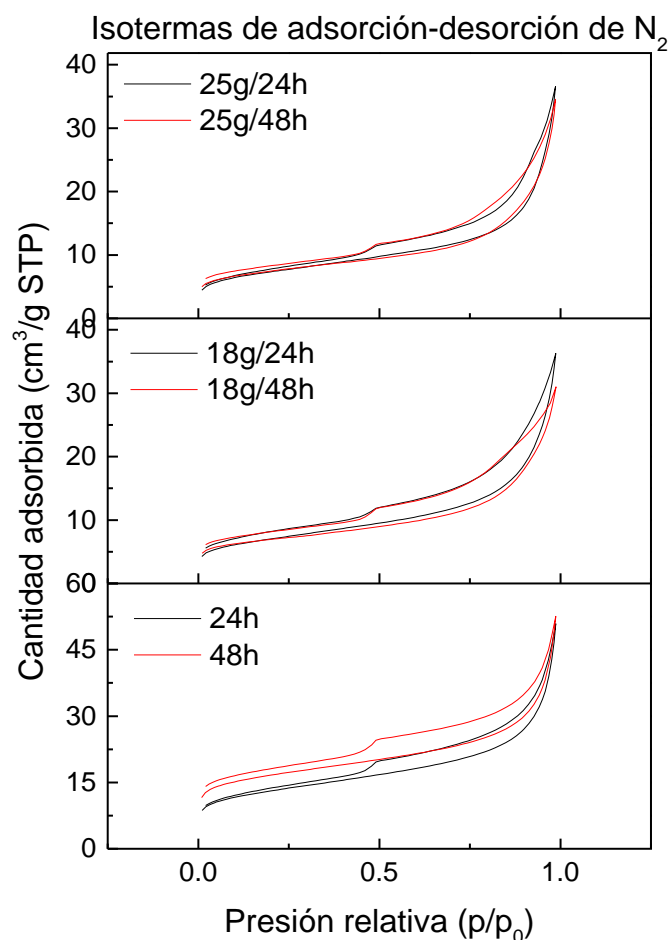


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

Por otra parte, Ostroumov *et al.* en el 2012 (29) mencionaron que la razón por la cual las isothermas de las zeolitas naturales muestran un incremento en la presión relativa a presiones relativas altas se debe a la existencia de impurezas (especialmente arcillas, cuarzo y materiales vidriosos amorfos) que promueven la adsorción multicapa en la superficie del material.

### 8.3.3. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Las curvas de TPD-NH<sub>3</sub> para los soportes y los catalizadores se muestran en el anexo 13.4 (Figura 29). A partir de las mismas fue posible determinar la temperatura a la cual la molécula NH<sub>3</sub> adsorbida se desorbió (fuerza de los sitios ácidos) (62). El área bajo la curva de la Figura 29 para cada tipo de acidez se

cuantifica y se representa en la (Figura 16). Se aprecia que tanto catalizadores como soportes muestran sitios ácidos débiles y fuertes, y solo algunos presentan centros ácidos de fuerza media. Los sitios ácidos débiles son los que se encuentran en mayor cantidad.

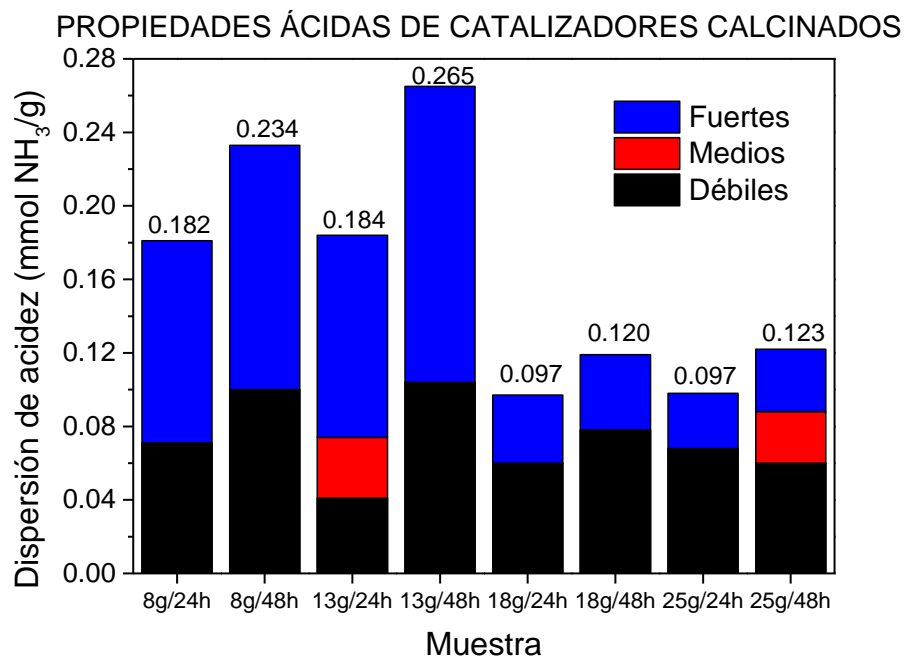


Figura 16. Propiedades ácidas de los precursores oxidicos (TPD-NH<sub>3</sub>).

En la Tabla 7 se muestran los porcentajes de cada uno de los sitios ácidos y de la acidez total. Al compararla con la Figura 9 sobre el porcentaje de conversión se aprecia una tendencia: la acidez total resultó ser mayor para los catalizadores con menor actividad catalítica (13g/48h y 8g/48h); además, el porcentaje de acidez fuerte es mayor conforme disminuye la proporción de MoO<sub>3</sub> en los catalizadores, lo cual puede ser causado por la incorporación de las especies metálicas sobre la superficie de los mismos.

Tabla 7. Acidez total y porcentaje de sitios ácidos débiles, medios y fuertes.

Muestra	Acidez total (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Dispersión de acidez (μmol NH <sub>3</sub> /g) (%)		
		Débiles (%)	Medios (%)	Fuertes (%)
24 h	0.135	0.046 (34.5)	0.037 (27.7)	0.051 (37.7)
48h	0.109	0.055 (50.0)	0 (0)	0.054 (49.9)
25g/24h	0.0978	0.068 (69.2)	0 (0)	0.030 (30.8)
25g/48h	0.123	0.060 (48.9)	0.028 (23.1)	0.034 (28.0)
18g/24h	0.097	0.060 (61.6)	0 (0)	0.037 (38.3)
18g/48h	0.120	0.078 (65.1)	0 (0)	0.041 (34.9)
13g/24h	0.184	0.041 (22.4)	0.033 (17.8)	0.110 (59.9)
13g/48h	0.265	0.104 (39.1)	0 (0)	0.161 (60.9)
8g/24h	0.182	0.071 (22.0)	0 (0)	0.110 (66.2)
8g/48h	0.234	0.100 (38.0)	0 (0)	0.133 (50.4)

Señalar que una disminución de la actividad en HDS de los catalizadores puede deberse a un incremento de la acidez, la cual se conoce que contribuye a la formación de coque (63).

#### 8.3.4. REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA

La aplicación de la técnica de reducción térmica programada sobre los catalizadores bimetalicos soportados sobre zeolitas es de gran utilidad porque aporta información sobre el estado químico y reducibilidad de los óxidos metálicos introducidos (NiO y MoO<sub>3</sub>) así como de la posible localización de ellos en la zeolita. En las Figura 17 (A),(B),(C) se muestran los perfiles de reducción de los soportes y de los precursores oxídicos de los catalizadores bimetalicos.

En las zeolitas tratadas con HNO<sub>3</sub> durante 24 h y 48 h, las diferentes localizaciones de los iones metálicos de Ni y Mo vendrán determinadas fundamentalmente por las propiedades texturales de los soportes. En este sentido, el tiempo del contacto de ácido nítrico con la zeolita (24 h vs 48 h) es un parámetro decisivo que determina la fracción de iones metálicos que se extraen en el curso del tratamiento en medio ácido. Tal como se esperaba de los resultados de análisis químico (Tabla 12), ambos soportes muestran todavía los picos indicativos de reducción de los óxidos metálicos (Figura 17 (C)). Sin embargo, el perfil de reducción de la zeolita pura tratada durante 48 h presentó un consumo

total de H<sub>2</sub> un poco menor que la zeolita pura tratada a tiempo más corto (24 h), lo que indica una concentración inferior de las impurezas en el soporte zeolita/48h (Figura 17 (C)).

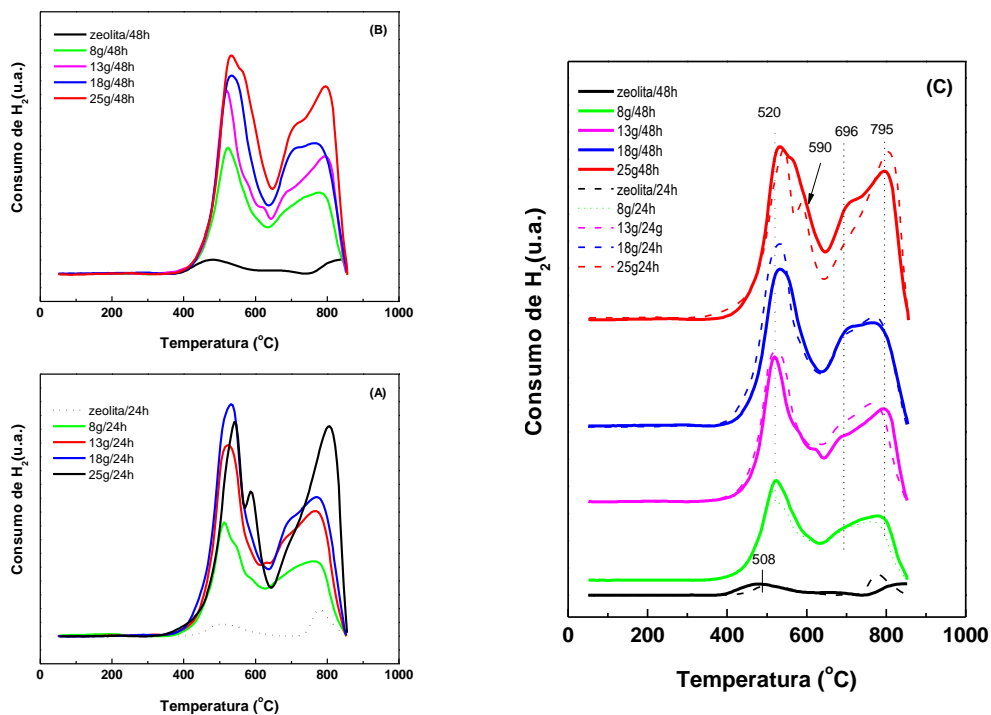


Figura 17. Perfiles de TPR de los soportes y los precursores oxidicos. Influencia del contenido de metal en las muestras soportadas en la zeolitas tratadas 24 h (A) y 48 h (B), e influencia del tratamiento de soporte (24 h vs. 48 h) sobre los perfiles de reducción de los óxidos metálicos (C).

En comparación con los soportes puros, los precursores oxidicos de los catalizadores Ni-Mo/zeolita muestran un consumo de H<sub>2</sub> mucho mayor (Figura 17(A) y 18(B)). La incorporación de los óxidos metálicos incorporados modifica los perfiles de reducción (Figura 17(A) y 18(B)). Se puede observar que la intensidad de los picos (ó la reducibilidad de las especies) es proporcional al porcentaje de MoO<sub>3</sub> que contienen. Esto es, a mayor porcentaje de MoO<sub>3</sub>, mayor cantidad de hidrogeno se requiere para reducirlo. Cabe señalar el hecho de que los catalizadores preparados con los diferentes soportes pero con el mismo contenido de MoO<sub>3</sub> muestran perfiles de TPR similares (Figura 17(C)) indicando que no hay

---

diferencia significativa en la localización de los óxidos metálicos dentro de la estructura porosa y/o en la superficie de ambos soportes.

El pico que aparece cerca de los 520°C puede ser asignado a la reducción de las especies octaédricas coordinadas de Ni<sup>2+</sup> en la superficie del soporte (64) y (65). Las especies octaédricas de precursores oxídicos se reducen más fácilmente que las especies tetraédricas, lo cual se traduce en menor cantidad de hidrógeno y menores temperaturas de activación.

Además, el consumo de hidrógeno observado aproximadamente en el rango de temperaturas 650-850 °C contiene los picos pertenecientes a los dos pasos de reducción del MoO<sub>3</sub> (MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> → Mo<sup>0</sup>). El pico a baja temperatura (696°C), puede ser asignado a la reducción parcial (Mo<sup>6+</sup> → Mo<sup>4+</sup>) de los óxidos de molibdeno tetraédrica y octaédricamente coordinadas en monocapa (64); mientras que el pico a alta temperatura (795°C) comprende la profunda reducción de todas las especies de Mo octaédricas con un grado de agregación superior a la bicapa. Las diferencias en la reducibilidad del Mo en diferentes muestras NiMo/*Clinoptilolita* vienen gobernadas por el grado de agregación del metal, así como por la interacción del metal con el soporte.

### **8.3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Considerando que la espectroscopia Raman es efectiva para detectar la presencia de cristales así como de óxidos amorfos (63), los catalizadores calcinados fueron estudiados por esta técnica.

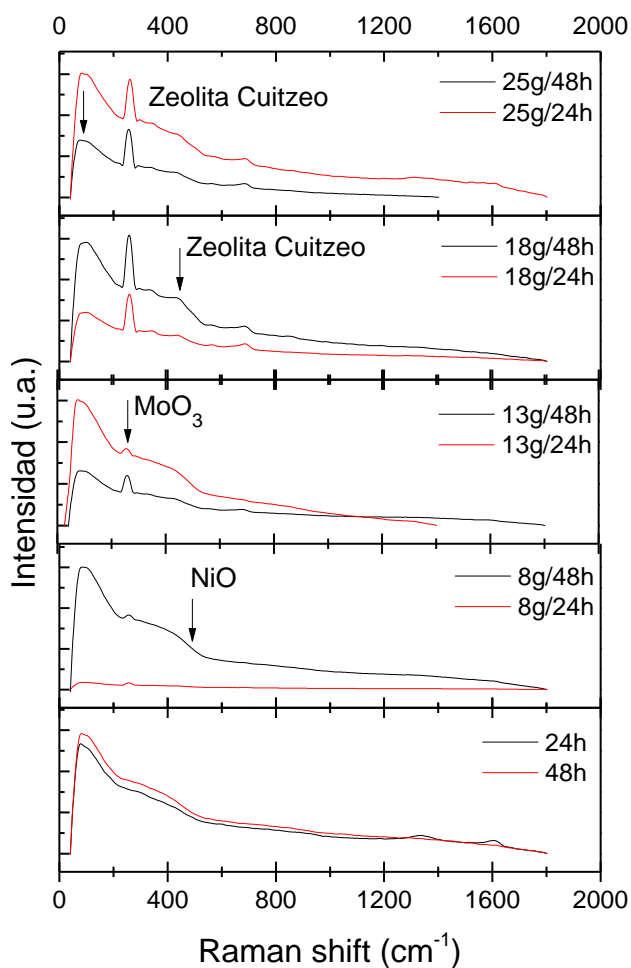


Figura 18. Espectros Raman de los soportes y los catalizadores.

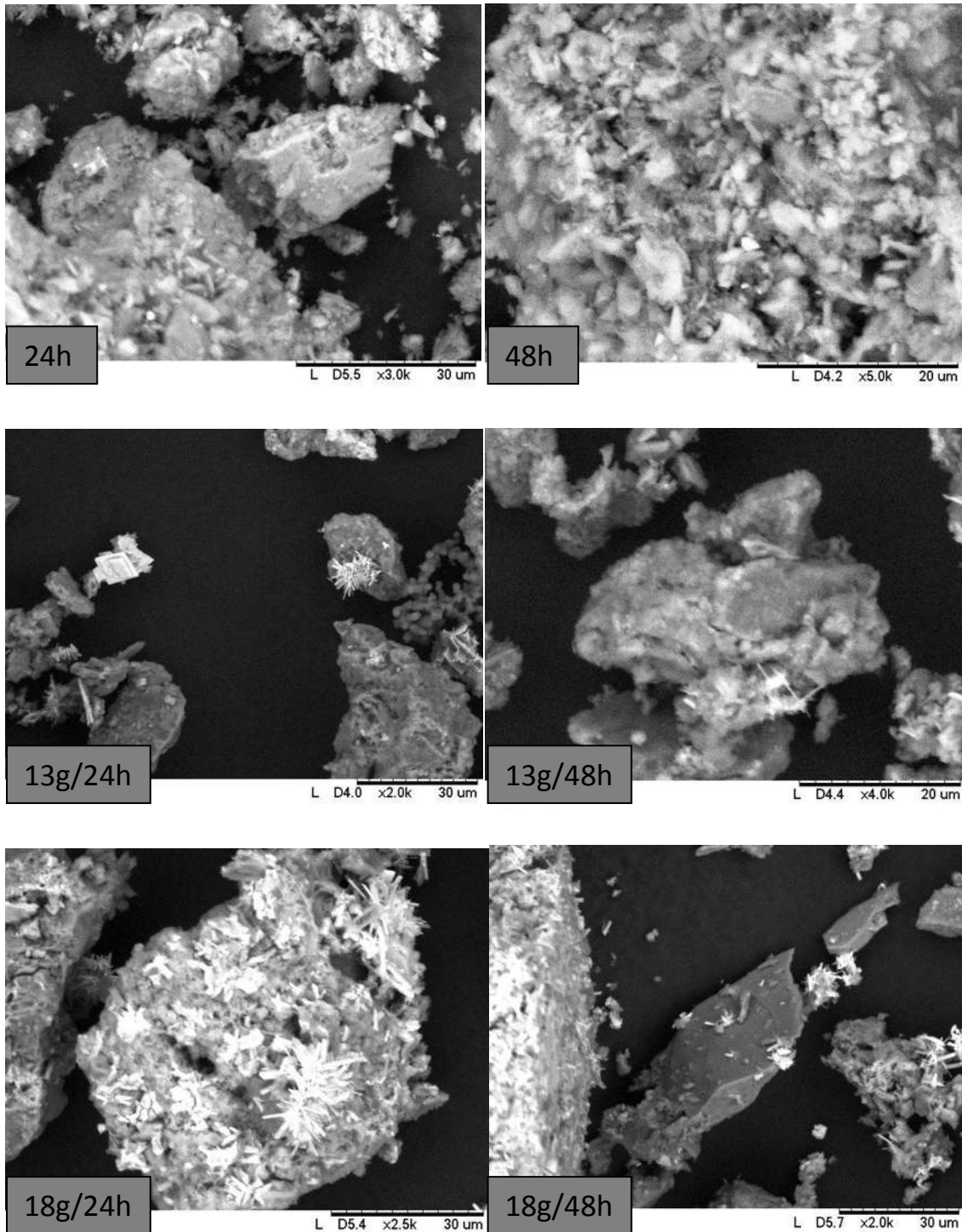
La banda débil de Raman observada alrededor de  $247\text{ cm}^{-1}$ , para todos los catalizadores (Figura 18) corresponde al  $\text{MoO}_3$  (66); mientras que la banda intensa observada cerca de los  $87\text{-}118\text{ cm}^{-1}$  coincide con la reportada por M. Ostrooumov y colaboradores (2011) para una muestra representativa de zeolita del área de Cuitzeo. A su vez, la amplia banda formada entre los  $400\text{ y }500\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con los picos no definidos a  $410\text{ y }487\text{ cm}^{-1}$  para una zeolita típica de Cuitzeo (29). Por otra parte, el  $\text{NiO}$  tiene una amplia banda alrededor de los  $500\text{ cm}^{-1}$  (67).

---

### 8.3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

---

En la Figura 19 se muestran las imágenes de los soportes y de algunos catalizadores en su forma de óxidos. Se observa claramente una mayor cantidad de cristales conforme la carga metálica incrementó en las muestras.



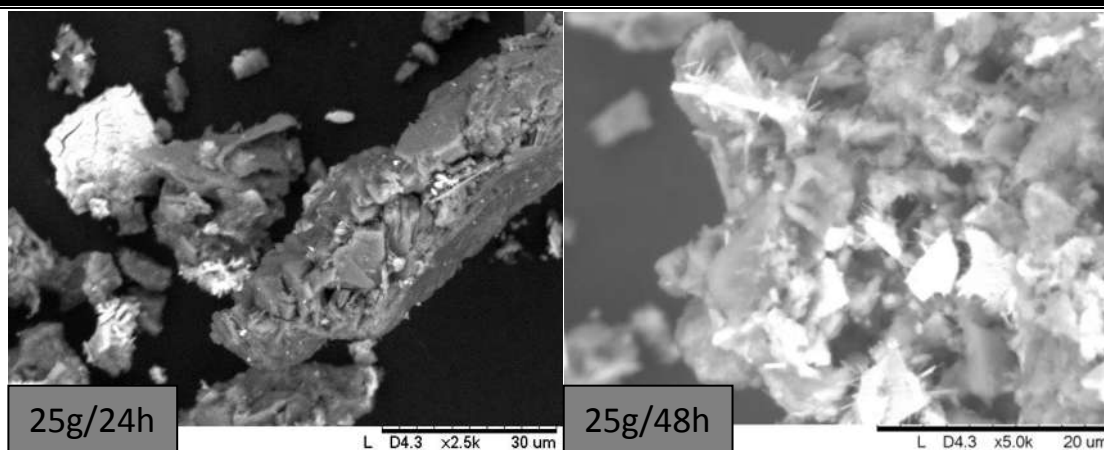


Figura 19. Micrografías de los soportes y los catalizadores en estado óxido.

Además, el incremento del área superficial logrado mediante la lixiviación ácida permitió una buena distribución de la fase metálica en el soporte.

### 8.3.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

El estado químico y la composición superficial de algunos de los catalizadores sulfurados fueron revelados por XPS. Los espectros del Mo 3d y el Ni 2p al nivel del núcleo de los catalizadores más representativos son mostrados en el anexo 13.5 (Figura 30). Mientras que las energías de enlace de los elementos que conforman a algunos catalizadores se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Energías de ligadura (eV) de niveles internos de los catalizadores

Catalizador	Al 2p	Si 2p	Mg 2p	K2p	Fe 2p <sub>3/2</sub>	F 1s	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>	S 2p
25g/24h	74.7	103.4	-	-	710.6	685.6	228.8	853.2 (40) 856.0 (60)	161.6
18g/24h	74.6	103.3	-	-	711.0	685.7	228.9	852.6 (33) 855.8 (67)	162.0
18g/48h	74.5	103.3	-	-	710.8	685.5	228.9	852.6 (34) 855.8 (66)	161.8
13g/24h	75.0	103.4	-	-	711.1	685.8	228.9	853.2 (40) 856.0 (60)	161.8

Las energías de ligadura para los electrones internos correspondientes a los niveles Si 2p y Al 2p permanecen invariables para todos los catalizadores sulfurados frescos. En todos los espectros registrados aparece el pico de S 2p a

163.0-163.3 eV característico de especies  $S^{2-}$  y consistentes con la formación de sulfuros metálicos.

En la columna Ni  $2p_{3/2}$  la primera energía de ligadura corresponde a Ni-S y la segunda a las especies no sulfuradas Ni-O. La energía de enlace del Ni  $2p_{3/2}$  de 852.9 eV y la de 855.9 eV indican la formación de la fase  $Ni_2S_3$  (63) y la de las especies especies de  $Ni^{2+}$  no sulfuradas incorporadas a la red de la zeolita por intercambio, respectivamente (54). A su vez, la relación de áreas (valor entre paréntesis) indica, para todos los catalizadores evaluados, una menor proporción de especies sulfuradas respecto a las otras.

Se aprecia también en la Tabla 8 que el componente Mo  $3d_{5/2}$  se localiza en 228.9 eV, muy cercano a las especies de  $MoS_2$  reportadas (229.0 eV) (63).

Tabla 9. Relaciones atómicas de catalizadores sulfurados.

Catalizador	Al/Si at	Mg/Si at	K/Si at	Fe/Si at	F/Si at	Mo/Si at	Ni/Si at	S/Si at
25g/24h	0.126	-	-	0.058	0.053	0.080	0.017	0.177
18g/24h	0.187	-	-	0.043	0.050	0.267	0.066	0.567
18g/48h	0.211	-	-	0.031	0.046	0.184	0.048	0.404
13g/24h	0.198	-	-	0.056	0.051	0.174	0.040	0.445

A partir de las intensidades de los picos y los factores de sensibilidad atómicos se calcularon las relaciones atómicas superficiales. La relación atómica superficial de los catalizadores NiMo/*Clinoptilolita* se lista en la Tabla 9. Se observa también que prácticamente el Mg y el K no están presentes en los catalizadores caracterizados, lo cual coincide con los resultados de la Tabla 12 de la técnica EDX. Teniendo en cuenta las relaciones atómicas Mo/Si y Ni/Si (Tabla 9), la exposición superficial del Mo y Ni sigue el mismo orden: 18g/24h > 13g/24h > 25g/24h, lo que indica una menor cantidad de Mo y Ni en la superficie de la zeolita 25g/24h. Este catalizador presenta también una menor relación atómica S/Si respecto a los demás.

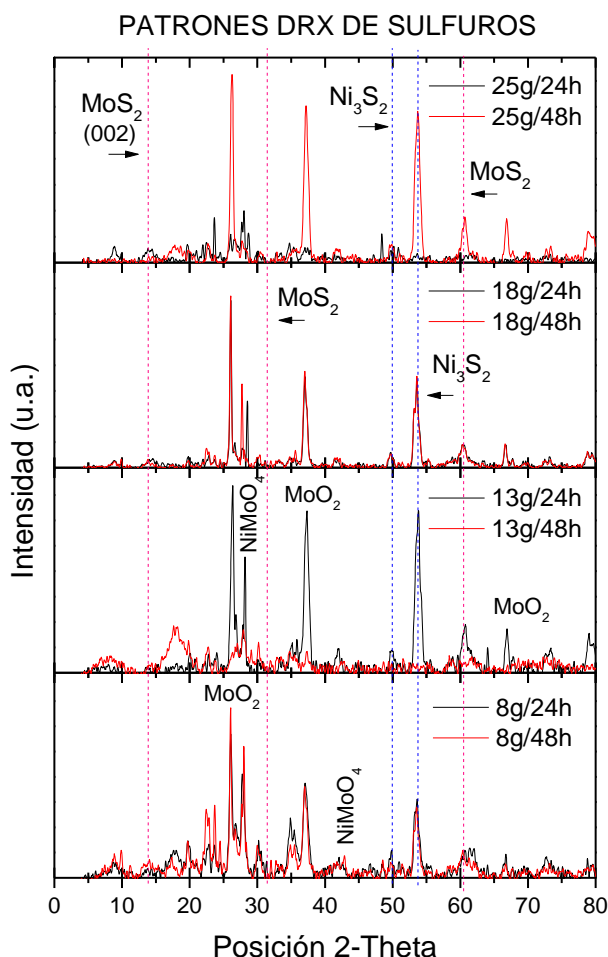
---

### 8.3.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los DRX de las muestras sulfuradas (Figura 20) señalan aún la presencia de óxidos metálicos lo cual sugiere que la sulfuración fue parcial. Para todos los catalizadores frescos sulfurados se observa una disminución apreciable en la cristalinidad de la zeolita de partida, que puede explicarse por los efectos de dilución que produce la incorporación de los óxidos, de ahí que la pérdida más acusada se presente en el catalizador 25g/24h(48h) por su mayor carga metálica.

Para las muestras sulfuradas 13g/24h(48h) y 8g/24h(48h), la ausencia de picos de difracción asignables a los sulfuros metálicos introducidos induce a pensar que éstos poseen un tamaño de cristal demasiado pequeño para generar picos o los sulfuros metálicos pueden ser amorfos.

La mayor coincidencia corresponde con el  $\text{MoO}_2$  (Ref. Pattern 00-005-0452) con una elevada cristalinidad para todos los catalizadores. También aparecen los picos del  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ .



**Figura 20. DRX de catalizadores sulfurados**

Con la línea punteada rosa se señalan las posiciones en las cuales debe ubicarse el  $\text{MoS}_2$ . La baja intensidad de los picos puede significar que los cristales son muy pequeños y por lo tanto la emisión de su señal está por debajo del límite de detección de la técnica. También puede deberse a que las muestras son poco cristalinas (amorfás).

### 8.3.9. ESPECTROSCOPIA UV-Vis

En la espectroscopia UV-Vis la posición exacta de las bandas de absorción depende de la coordinación alrededor de los cationes de Mo (VI), los cuales

---

pueden ser octaédricos (Oh) ó tetraédricos (Td), y depende también del tamaño del aglomerado de las especies de óxido de Mo (68).

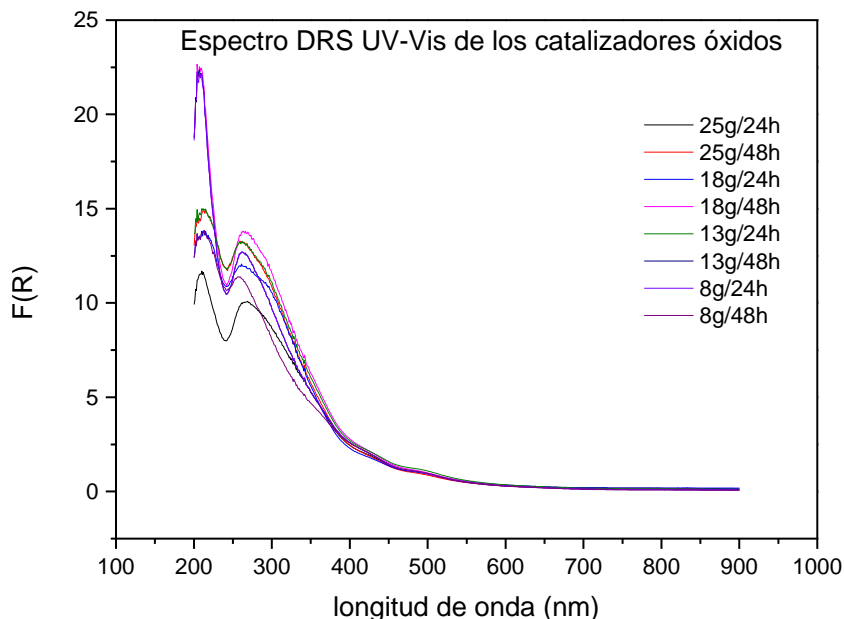


Figura 21. Espectros UV-Vis de los catalizadores en su forma óxida.

En la Figura 21 la banda de absorción con un máximo en 250 nm evidencia la presencia de especies tetraédricas de Mo, mientras que la absorción a 280-330 nm es característica de aglomerados de especies de polimolibdato coordinadas octaédricamente (68).

Una absorción típica para los iones de transición  $\text{Mo}^{6+}$  (Td) se encuentra a una longitud de onda de 213 nm, 276 nm y 248 nm. A su vez, bandas de absorción a longitudes de onda de 248 nm, y 213 nm se relacionan con iones  $\text{Ni}^{2+}$  (Oh) (69). Se reporta también que la banda a 298 nm es característica de especies  $\text{Mo}^{6+}$  (Oh) (69).

### 8.3.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN

Los experimentos de HRTEM fueron empleados para proveer información detallada acerca de la dispersión de los sulfuros sobre el soporte. La Figura 22 y

---

Figura 23 muestran las microfotografías de los catalizadores 24g/25h y 8g/48h frescos sulfurados, respectivamente. Todas las imágenes presentan las franjas típicas de las fases  $\text{MoS}_2$ , debido a que estas fases adoptan una estructura en capas con los átomos Mo situados en una esfera de coordinación trigonal prismática. Para todos los catalizadores, la disposición de las láminas  $\text{MoS}_2$  fue paralela al sustrato indicando una disposición plana sobre la base. Las imágenes TEM del catalizador 24g/25h indican una mayor densidad de las fases activas al respecto de su homólogo 8g/24h. Teniendo en cuenta que el catalizador 25g/24h muestra un menor contenido de Ni y Mo en la superficie que su homólogo 8g/48h (Tabla 9), esto indica que una parte de la fase activa fue depositada en su estructura porosa interna. De las imágenes TEM se deduce también que partículas de  $\text{MoS}_2$  mayores existen en la superficie del catalizador 8g/48h.

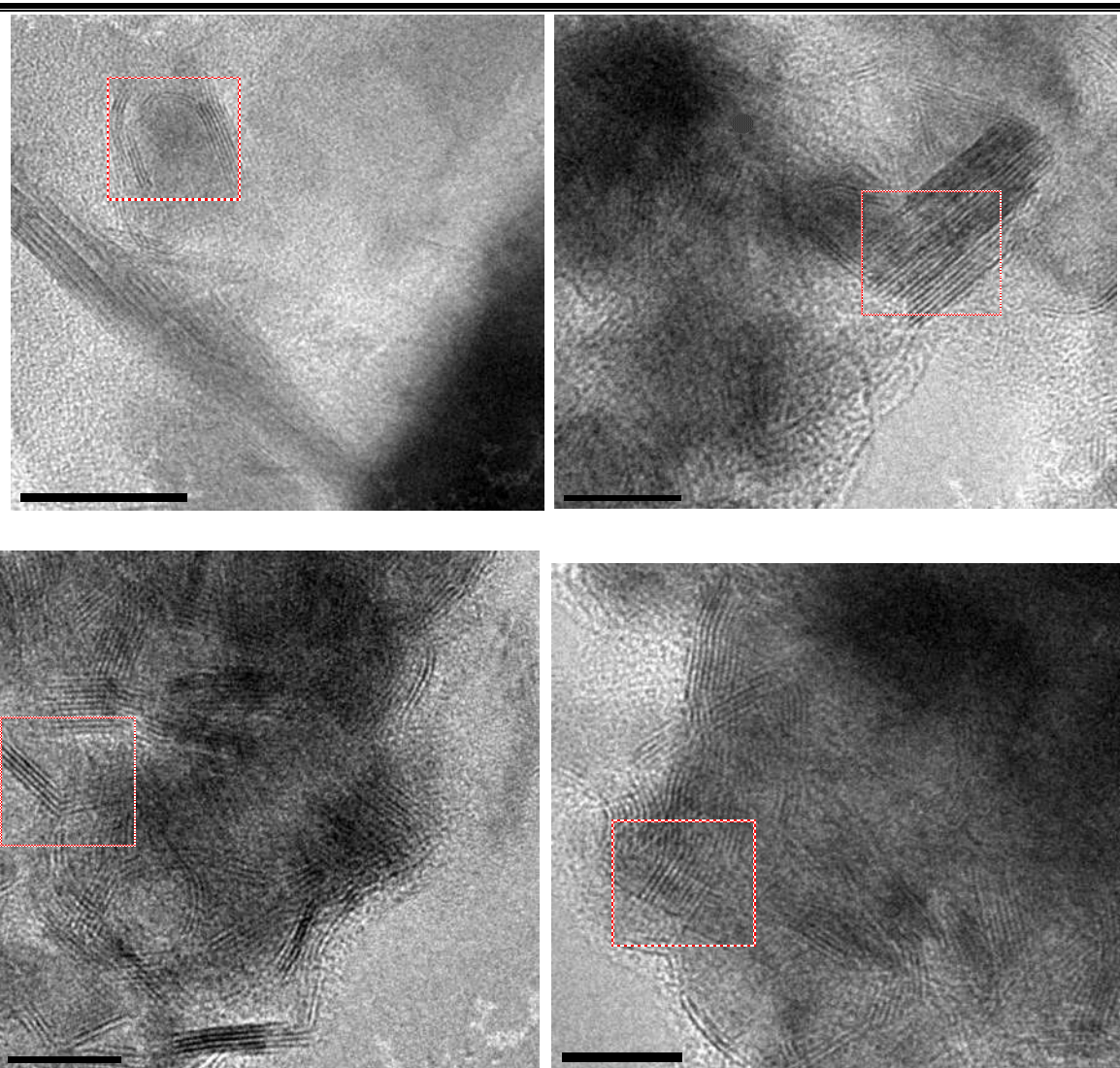


Figura 22. Micrografías obtenidas con HRTEM del catalizador 25g/24h donde se observa la localización de las franjas típicas de las fases  $\text{MoS}_2$ .

Además el catalizador 8g/48h presenta la formación de estructuras tipo cebolla. Autores como R. Huirache Acuña y colaboradores (63) y (70) mencionan que la baja actividad del catalizador en la reacción de HDS puede ser explicada en términos de la formación de las fases cristalinas de  $\text{MoS}_2$  tipo cebolla. Estas estructuras poseen un largo número de planos basales. De acuerdo a la teoría de los sitios activos (20), el plano basal se considera catalíticamente inerte mientras que la actividad catalítica es principalmente atribuida a los átomos de Mo insaturados de los sitios borde.

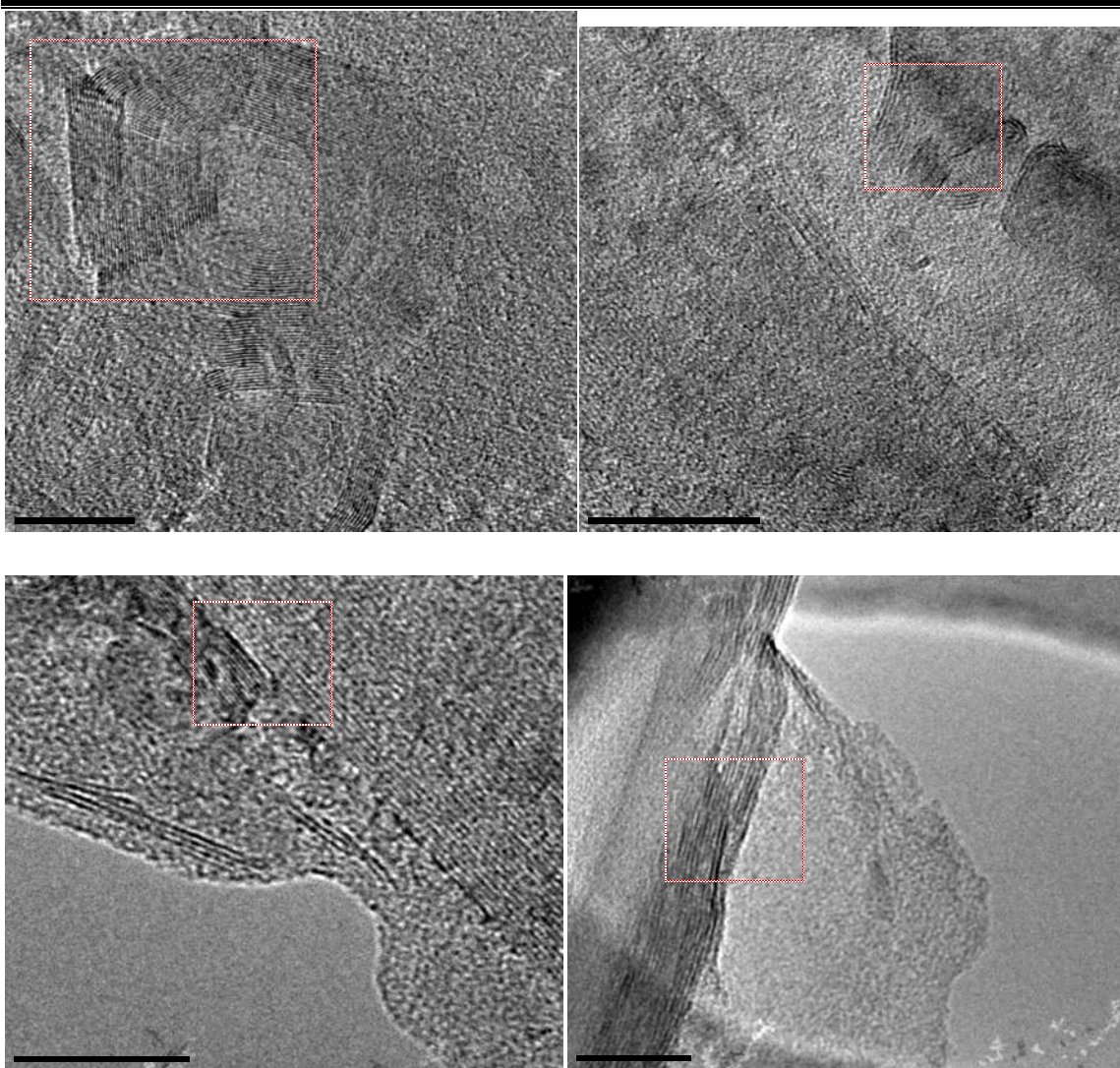


Figura 23. Micrografías obtenidas con HRTEM del catalizador 8g/48h donde se observa la localización de las franjas típicas de las fases  $\text{MoS}_2$ .

En la Tabla 10 se resumen las distancias interplanares calculadas para cada catalizador. Los planos analizados aparentemente no corresponden con el plano (002) de la estructura del  $\text{MoS}_2$  cuya distancia interplanar es de aproximadamente  $6.31\text{Å}$  (71). Sin embargo, los resultados de análisis XPS de las muestras frescas sulfuradas indican una sulfuración completa de las especies de molibdeno (Tabla 8).

Tabla 10. Resumen de las distancias interplanares encontradas para los catalizadores 25g/24h y 8g/48h.

Catalizador	d (Å)
25g/24h	5.04, 5.1, 5.13, 5.12
8g/48h	5.18, 2.78, 4.98, 5.0

Las franjas con un espaciamento observado de cerca de 2.9 Å para los catalizadores NiMo se atribuyen a la fase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (72).

### 8.3.11. MAPEO DE ELEMENTOS QUÍMICOS Y ANÁLISIS PUNTUAL

A partir de los porcentajes atómicos obtenidos con EDS de los elementos que componen a los catalizadores activados 25g/24h y 8g/48h se calculó la relación atómica S/Mo con la finalidad de establecer si la estequiometría se acercaba a la del MoS<sub>2</sub> (Tabla 11).

Tabla 11. Estequiometría de los catalizadores.

Catalizador	Mo (norm at%)	S (norm at%)	S/Mo	Mo <sub>x</sub> S <sub>y</sub>
25g/24h	4.85	8.66	1.78	MoS <sub>1.78</sub>
8g/48h	3.88	2.45	0.63	MoS <sub>0.63</sub>

La estequiometría del catalizador 25g/24h es la que más se aproxima a la estructura MoS<sub>2</sub> con una relación MoS<sub>2-0.22</sub>; mientras que el catalizador 8g/48h presenta la relación MoS<sub>2-1.37</sub>. Además, el primero es el que tuvo un mayor porcentaje de conversión en la reacción de HDS.

Además del Mo y el S, se calculó el porcentaje atómico del resto de los elementos que componen a cada catalizador (Tabla 12). El elevado porcentaje de oxígeno se debe a varios factores: la misma naturaleza de la zeolita (Si-Al-O), a que los

catalizadores al ser lavados con isopropanol sufrieron de oxidación y a que durante la etapa de metalización había presencia de oxígeno.

Tabla 12. Porcentaje atómico [norm at%] de los elementos en los catalizadores 25g/24h y 8g/48h.

Catalizador	25g/24h		8g/48h	
	Promedio	Desv. Est	Promedio	Desv. Est
<b>O</b>	63.13	6.33	64.59	5.85
<b>Al</b>	1.31	0.47	2.53	1.36
<b>Si</b>	7.19	1.29	11.94	8.50
<b>S</b>	8.66	5.42	2.63	1.95
<b>Fe</b>	1.09	0.61	0.96	0.58
<b>Ni</b>	2.81	1.56	0.78	0.63
<b>Mo</b>	4.85	2.03	3.78	4.75
<b>C</b>	10.28	10.20	10.10	7.28

Se observa que no aparecen los elementos Na, K, Mg y Ca debido a que se removieron en su totalidad durante el tratamiento químico al encontrarse en los poros de la zeolita natural enlazados débilmente.

El mayor contenido de Mo en 25g/24h respecto a 8g/48h se justifica por que el catalizador presenta un mayor porcentaje en peso del Mo (25 % de MoO<sub>3</sub> contra un 8 % de MoO<sub>3</sub>) favoreciendo a su vez la sulfuración de una mayor cantidad de especies metálicas.

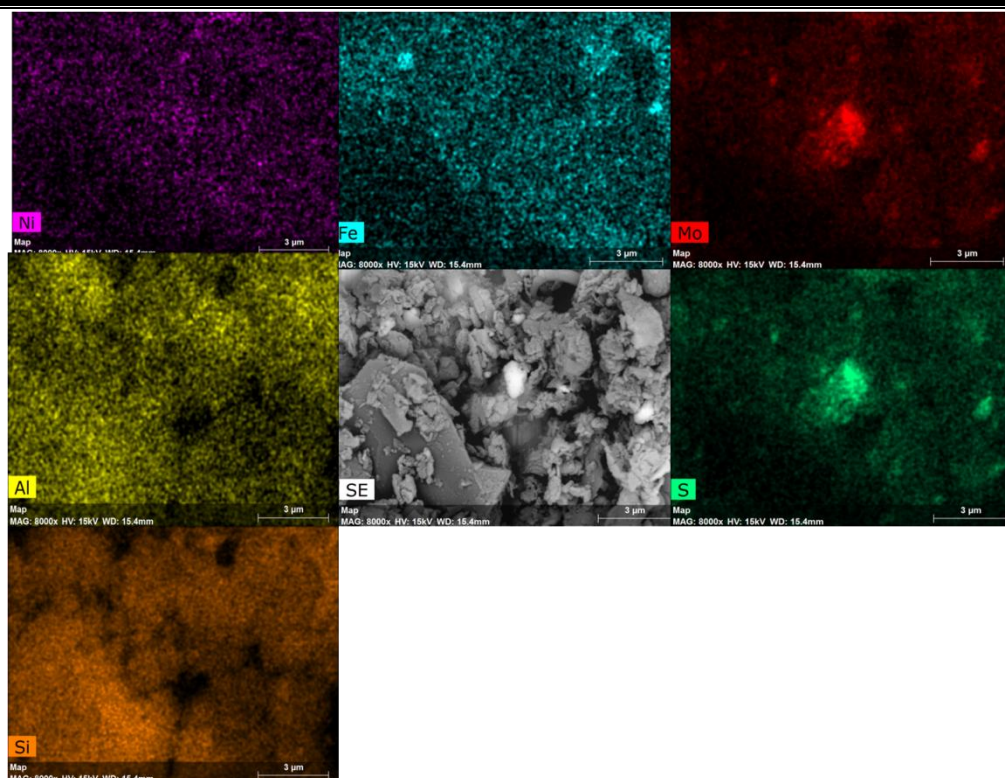


Figura 24. Mapeo elemental EDX del catalizador 25g/24h.

Un análisis más detallado de la composición química superficial con energía dispersiva de rayos X (EDX) se muestra en la Figura 24, donde se muestra el conjunto de imágenes obtenidas durante el mapeo elemental del catalizador activado 25g/24h. Los elementos presentes son de Fe, Mo Ni, Si, Al y S. Una distribución homogénea de los elementos se aprecia a través de toda la imagen, con excepción del Mo que se concentra solamente en algunas secciones.

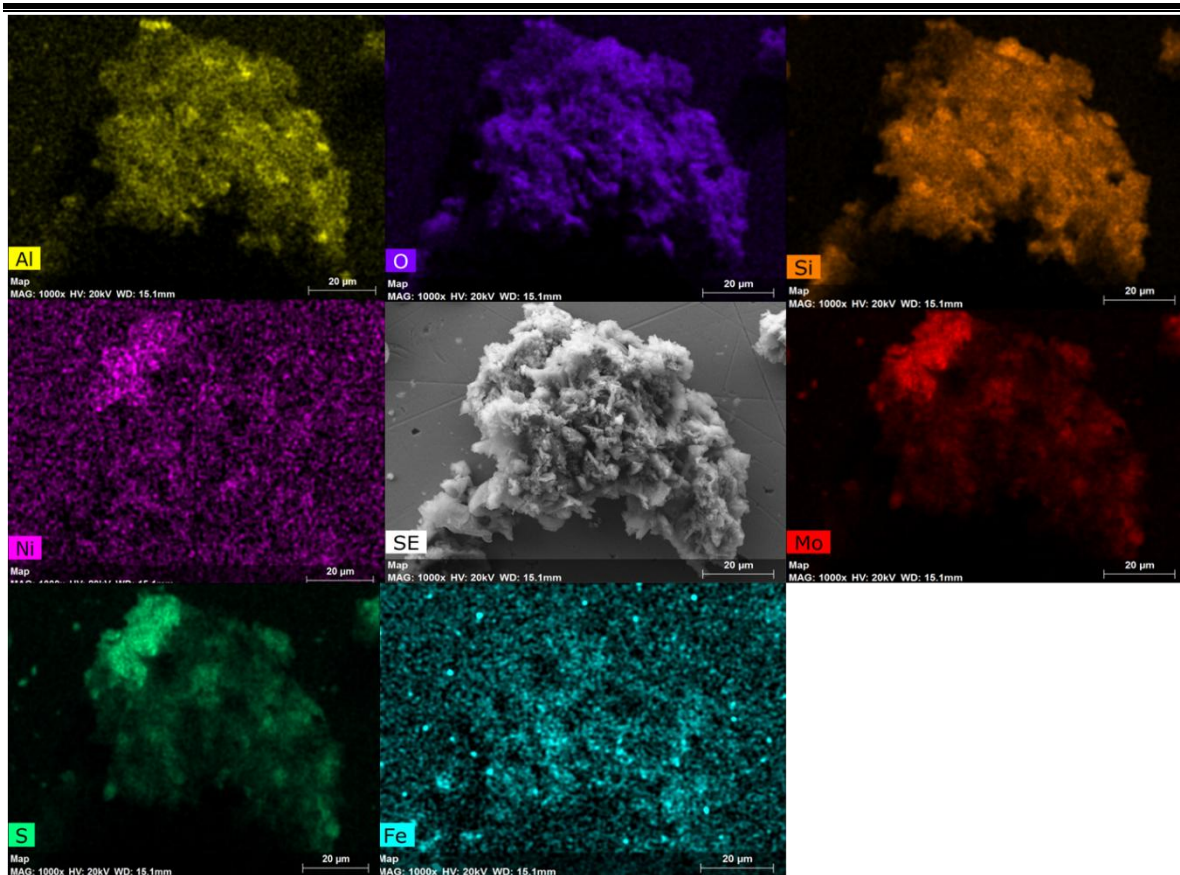


Figura 25. Mapeo elemental EDX del catalizador 8g/48h.

Mientras que la Figura 25 muestra el mapeo elemental del catalizador activado 8g/48h con los elementos Al, Ni, O, Mo, S, Fe y Si. No hay una buena distribución del Ni y Mo en la superficie de la zeolita debido a la formación de aglomerados de níquel y molibdeno en la superficie por efecto de la interacción con el soporte y a la baja concentración de las especies metálicas de Ni y Mo.

---

## 9. DISCUSIÓN GENERAL

### (i) *Influencia del soporte*

De los resultados de la actividad catalítica en la reacción HDS de 3MeT se puede deducir que el aumento del tiempo de contacto de la zeolita natural con  $\text{HNO}_3$  de 24 a 48 h, no influye decisivamente sobre la actividad de los catalizadores Ni-Mo/*Clinoptilolita* sulfurados. Esto queda ilustrado por los catalizadores 18g/24h y 18g/48h, los cuales presentan la misma actividad catalítica en todo rango de las temperaturas estudiadas ( $T= 280\text{-}360\text{ }^\circ\text{C}$ , presión atmosférica de  $\text{H}_2$ ). Lo anterior se puede explicar teniendo en cuenta que durante el proceso de lixiviación de la zeolita natural *Clinoptilolita* ocurre la eliminación de una buena parte de las impurezas que da lugar a un aumento de área específica BET del sustrato. Las impurezas extraídas, probablemente como hidroxilatos, migran rápidamente a través de los canales de la zeolita depositándose en la superficie. Cabe señalar el hecho de que para las zeolitas tratadas a 24 h y 48 h, la cantidad de impurezas extraídas debe ser muy similar ya que ambas zeolitas presentan una área específica BET similar (63 y  $59\text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente) y sus isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  (Figura 15) son similares. Este hecho explica porque las diferencias de la reactividad de los catalizadores sulfurados no parecen estar asociadas con el área específica de los precursores oxídicos. Al contrario de las propiedades texturales, el tratamiento de lixiviación de la zeolita más prolongado (48 h) da lugar a un aumento de la acidez del soporte, ya que todos los catalizadores soportados en esta zeolita muestran una acidez total mayor que sus homólogos tratados durante tiempo más corto (Figura 16). El aumento de la acidez es debido a la formación de los grupos -OH en la superficie de la zeolita.

El proceso de sulfuración de los precursores oxídicos da lugar a un aumento de la acidez debido a la formación de grupos -SH en la zeolita. Los grupos -SH formados en la superficie de la zeolita proceden del intercambio del  $\text{H}_2\text{S}$  con los grupos OH superficiales de la zeolita que pueden estar implicados en la reacción de HDS. Esto puede ocurrir a través de un mecanismo de adsorción de la

molécula a desulfurar sobre estos centros, seguido de eliminación del H<sub>2</sub>S a través de una β-eliminación, según se representa en el esquema de la Figura 26.

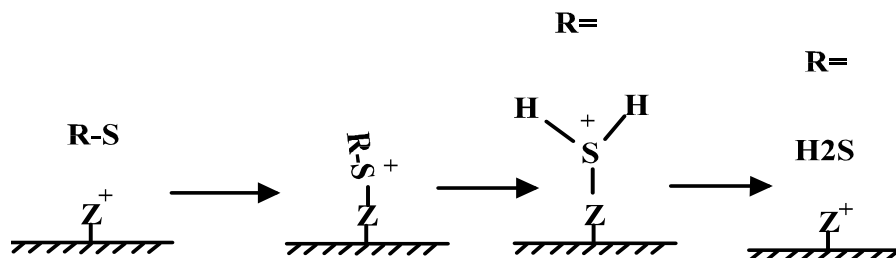


Figura 26. Mecanismo de desulfuración sobre centros ácidos presentes en el catalizador 18g/24h. Z: grupos -OH de la zeolita.

La mayor concentración de grupos -SH en la superficie, que da origen a la acidez Brönsted, depende tanto de la capacidad para sulfurar la superficie no recubierta de la zeolita, como del desarrollo de grupos superficiales -SH en la superficie de las partículas metálicas sulfuradas. Este hecho explica porque los precursores oxídicos con menor contenido metálico presentan una mayor acidez que sus homólogos con mayor cantidad de Mo incorporado (Figura 16).

#### (i) *Influencia de la cantidad de Mo incorporado*

Una observación general a partir de los datos de actividad presentados en la Figura 9 es que una mayor cantidad de molibdeno incorporada en la zeolita aumenta su actividad en la HDS de 3MeT a presión atmosférica de H<sub>2</sub>. La explicación de este hecho es sencilla: una mayor cantidad de Mo se corresponde con un mayor número de centros activos formados durante la sulfuración del catalizador. Por tanto, el catalizador 25g/24h más activo presentó el mayor porcentaje de conversión de la molécula modelo de 3-metil tiofeno a 360 °C (23% de conversión) mientras que tan solo se alcanza un 5% de conversión a la misma temperatura, con el catalizador 8g/48h. Los estudios XPS y XRD del catalizador 25g/24h sulfurado sugieren que las fases Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y MoS<sub>2</sub> son las fases activas en esta reacción (Tabla 8, Figura 20). La comparación de los perfiles TPR (Figura 17) sugiere que tanto el Ni como el Mo están localizados fundamentalmente en la superficie externa de la zeolita.

---

La correlación entre actividad catalítica y exposición superficial de metales, determinada mediante la técnica XPS, es bastante pobre, indicando que otros factores, además de la dispersión, están implicados en la reactividad. La pérdida de dispersión está vinculada con la cantidad de metal incorporado (efecto de dilución). Debido a la mayor cantidad de molibdeno incorporado, la pérdida de dispersión afectó en grado mayor al catalizador 25g/24g.

Finalmente, además de la cantidad de fase activa, la baja actividad del catalizador 8g/24h se puede explicar teniendo en cuenta las medidas TEM que revelan la formación de fases MoS<sub>2</sub> tipo cebolla. Además, las medidas de las distancias interplanares de los cristales (TEM) sugieren una sulfuración parcial de este catalizador.

---

## 10. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno utilizando como fases activas níquel y molibdeno soportadas sobre la zeolita natural *Clinoptilolita* tratada iónicamente. Se ha analizado la influencia de los diferentes métodos de lixiviación del soporte sobre las propiedades texturales del mismo y se ha intentado establecer algún tipo de correlación entre la estructura de los precursores oxídicos y de los catalizadores activados en el comportamiento catalítico. Se trató también de determinar las causas de la desactivación inducidas por la estructura de los propios catalizadores. A la vista de los resultados obtenidos se han obtenido las conclusiones siguientes:

- La hipótesis se cumplió. El tratamiento químico de lixiviación de la zeolita natural con  $\text{HNO}_3$  mejoró considerablemente las propiedades texturales de la zeolita *Clinoptilolita*. Con el aumento significativo de área superficial específica BET del soporte se obtiene una mayor superficie de contacto disponible para la deposición de las especies metálicas.
- El mejor comportamiento catalítico en la reacción HDS se obtiene al incorporar la mayor cantidad de molibdeno. Esto se debe al enriquecimiento superficial en molibdeno lo que conduce a la formación de cristales de  $\text{MoS}_2$  tridimensionales en la superficie externa durante la sulfuración.
- Para todos los catalizadores estudiados la accesibilidad de las moléculas reactantes a los centros activos, y en menor grado la acidez de los catalizadores, son requerimientos importantes. Ambos factores deben examinarse de manera muy cuidadosa para hacer un buen diseño de catalizadores.
- Para el catalizador más activo 25g/24h hay una fuerte influencia de la cantidad de molibdeno incorporado sobre la actividad catalítica debido, principalmente, al tamaño grande de los cristales formados. En este caso, la dispersión de las fases  $\text{MoS}_2$  en la superficie externa es un factor principal que controla la actividad catalítica.

- 
- El catalizador 25g/24h presentó el mayor porcentaje de conversión de la molécula modelo de 3-metil tiofeno a 360 °C: 23%; mientras que tan solo un 5% se consiguió, a la misma temperatura, con el catalizador 8g/48h.
  - El porcentaje de conversión presenta una relación con la acidez de los catalizadores, lo cual se puede asociar con la formación de coque, cuyos residuos podrían bloquear parte de los sitios activos.
  - Mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se observó que los catalizadores presentan sulfuración parcial lo cual pudo afectar la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 3-metil tiofeno.

---

## 11. RECOMENDACIONES

- Modificar el método químico de tratamiento de la zeolita natural para mejorar sus propiedades estructurales.
- Determinar el modo particular de deposición interfacial de las especies metálicas sobre el soporte durante el proceso de impregnación.
- Modificar las condiciones de sulfuración de los catalizadores (tiempo y temperatura) para asegurar una completa activación de los catalizadores.
- Determinar la cantidad de coque en los catalizadores al término de la reacción y relacionar los resultados obtenidos con la actividad catalítica.

---

## 12. REFERENCIAS

1. **Ostrooumov, M., Ostrooumova, I.,** First reported occurrence of clinoptilolite-rich. *Zeolite06: 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. s.l. : Bowman, R.S., Delap, S.E., 2006, págs. 199-200.
  2. **PETRÓLEO, INSTITUTO MEXICANO DEL.** <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>. [En línea] 2013. [Citado el: 04 de 12 de 2013.]
  3. **López-Salinas, E.; Espinosa, J. G.; Hernández-Cortéz, J. G.; Sánchez- Valente, J.; Nagira, J.** 2005 *Long-term evaluation of NiMo/alumina-carbon black composite catalyst in hydroconversion of Mexican 538°C vacuum residue*. *Catalysis Today*, Vol. 109, págs. 69-75.
  4. **PEMEX.** 2006. Estudio de Evaluación Socioeconómica del Proyecto Integral de Calidad de Combustibles. [http://www.inecc.gob.mx/descargas/calibre/azufre\\_comb\\_est\\_costo\\_bene\\_2006.pdf](http://www.inecc.gob.mx/descargas/calibre/azufre_comb_est_costo_bene_2006.pdf).
  5. **Britney J. McCoy, Paul S. Fischbeck, David Gerard.** 2010. *How big is big? How often is often? Characterizing Texas petroleum refining upset air emissions*. *Atmospheric Environment*, Vol. 44, págs. 4230–4239.
  6. **SEGOB, Secretaría de Gobernación.** NOM-022-SSA1-2010. s.l. : Diario Oficial de la federación DOF, 2010.
  7. **Wark, K., Warner, C.F.** 1998. *Contaminación del aire. Origen y control*. México : LIMUSA, pág. 637. ISBN 968-18-1954-3.
  8. **Ambiente, Secretaría del Medio.** 2011. Sistema de monitoreo atmosférico SIMAT. 2011. <http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php?opcion=4&opcionrecursos tecnicos=14>.
  9. **Alsolami, B. H.** 2012. *HDS for fuel cell applications*. Master of Science in Chemical Engineering Texas A&M University.
  10. **Takashi, F., Kimura, H., Kiriya, K., Hagiwara, K.** 2006. *Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels*. *Catalysis Today*, Vol. 111, págs. 188-193.
  11. **Luana dos Santos A., Aparecido Parejo Calvo, W., Mulako Sato, I., Lopes Duarte, C.** 2015. *Petroleum and diesel sulfur degradation under gamma radiation..* *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 115, págs. 196–201.
  12. **SENER, Secretaría de Energía.** 2013. *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2013-2027*. México : s.n.,
  13. **Breyse, M., Djega-Mariadassou, G., Pessayre, S., Geantet, C., Vrinat, M., Pérot, G., Lemaire, M.** 2003, *Catal. Today*, 84, pág. 129.
  14. **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.**
-

- 
15. **Inamura, K., Akira, L.** 2011. *Development of zeolite hydrocracking catalyst and system for resid hydrodesulfurization unit.* Catalysis Today, Vol. 164, págs. 204-208.
  16. **Hensen, E.J.M.Y., Van der Meer, J.A.R., Niemantsverdriet, J.W.** 2007. *Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts.* Applied catalyst A, págs. 16-32.
  17. **Jong, Krijin P. de.** *Synthesis of Solid Catalyst.* Germany : WILEY-VCH, 2009.
  18. **Liu, B., Zhao, Z., Wang D., Liu, J., Chen, Y., Li,T., Duan, A., Jiang, G.** 2015. *2A theoretical study on the mechanism for thiophene hydrodesulfurization over zeolite L-supported sulfided Co-Mo catalysts: Insight into the hydrodesulfurization over zeolite-based catalysts.* s.l. Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 1052, págs. 47-57.
  19. **Santos, N. Dos, y otros.** 2009. *New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline.* Applied Catalysis A: General, págs. 114-123.
  20. **Zhang, Haiping.** 2014. *Synthesis of highly active unsupported molybdenum sulfide catalysts for hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation. Doctor of Philosophy (Ph.D) in the Graduate Academic Unit of Chemical Engineering.* s.l. : The University of New Brunswick.
  21. **Olivas, A., Antúñez-García, J., Fuentes, S., Galván, D.H.** *Electronic properties of unsupported trimetallic catalysts.* s.l. : ELSEVIER, 2013, Catalysis Today, pág. In press.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.055>.
  22. **Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G.** 2005. *The role of reaction pathway and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts,* Catalysis Today, Vol. 107-108, págs. 12-22.
  23. **Hagenbach, G., Courty, P. Delmon, B.** 1973, *Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts.* Journal Catalysis, Vol. 31, págs. 264–273.
  24. **Weisser, O., Landa, S.** 1973. *Sulfide Catalysis: Their properties and applications.* New York : Pergamon Press, pág. 506.
  25. **Chianelli, R. R., Berhault, G., Torres, B.** 2009. *Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application.* Catalysis Today, Vol. 147 , págs. 275–286.
  26. **Alvarez, L. , Espinosa, J., Ornelas , C., Rico, J.L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso G.** 2004. *Comparative study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , Vol. 210, págs. 105–11.
-

- 
27. **Geoffrey, L.** Zeolite page. Tu Chemical Engineering.  
<http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/index.html>.
28. **Núñez, N., Y. E.** 2009. *Estudio de una zeolita natural de tipo Clinoptilolita activada y no activada y su actividad en la deshidratación de alcoholes*. Universidad de Oriente Venezuela.
29. **Ostrooumov, M., Cappelletti, P., De'Gennaro, R.** 2012. *Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico)*. Applied Clay Science, Vol. 55, págs. 27-35.
30. **Huirache-Acuña, R., Rivera-Muñoz, E.M., Pawelec, B., Ostrooumov, M., Maya-Yescas, R., Rico, J.L.** 2013. *The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.019>, 2013, Catalysis Today, Vols. 220-222, págs. 301-309.
31. **Evangelista H., Viridiana, Hernández E., Miguel A. y y Portillo R., Roberto.** *Tratamiento químico de Clinoptilolita natural para la adsorción de gases contaminantes de bajo peso molecular*.
32. **Verboekend, D. y otros.** 1947-1959. *Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid-Base Treatments.*, American Chemical Society, Vol. 25, pág. 13.
33. **Ayten, A., y Hardacre, C.** 2012. *The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments*. 372. Journal of Colloid and Interface Science, págs. 130-140.
34. **Dominique M., Hölderich, H. H. and Wolfgang F.** 2002. *Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization<sup>27</sup> Al MAS NMR*. Phys. Chem. Chem. Phys (PCCP), Vol. 4, págs. 3128–3135.
35. **Alver, B. E.** 2013. *A comparative adsorption study of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment.*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 262, págs. 627-633.
36. **Zdrazil, M.** 1988. *Recent advances in catalysis over sulphides*. Catalysis Today, Vol. 3, págs. 269-365.
37. **Zeta-Meter Inc.** *Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 minutos*. USA : s.n. Manual de operación.
38. **Arranberri, I., Bismarck, A.** 2007. *Caracterización superficial de minerales arcillosos presentes en los depósitos de crudo*. Real Sociedad Española de Química, págs. 23-27.
39. **CSIC, Instituto de Catalisis y Petroleoquímica.** 2014. *Isotermas de adsorción. Cálculo de área BET*. Madrid : s.n.
-

- 
40. **Valyon, F., Lónyi, József.** 2001. *On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-Mordenite.* Microporous and Mesoporous Materials 47, págs. 293-301.
41. **Hsin-Yu, L., Yu-Wen, C.** 2004. *The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen.* Materials Chemistry and Physics 85, págs. 171-175.
42. **Skoog, D., Holler, A., James, F. y Nieman, T.** 1992. *Principios de análisis instrumental.* España : Mc Graw Hill.
43. **PUTNIS, ANDREW.** 2008. *Introduction to mineral sciences.* New York : Cambridge University Press.
44. **M. Król, W. Mozgawa, T. Bajda, M. Kozanecki.** 2013. *Changes in the vibrational spectra of zeolites due to sorption of heavy metal cations.,* Journal of Applied Spectroscopy, págs. 662-668.
45. **Knops-Gerrits, P.P., De Vos, D. E., Feijen, E.J.P., Jacobs, P. A.** 1996. *Raman spectroscopy on zeolites.,* Microporous Materials 8, págs. 3-17.
46. **Acuña, Rafael Huirache.** 2014. Microscopía SEM y TEM.
47. **Acuña, Dr. Rafael Huirache.** *Microscopía SEM y TEM.* Morelia : MCIA, 2012.
48. **Wagner, C.D., y otros.** 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* U.S.A : Perkin-Elmer Corporation.
49. **Santoyo A., M. T.** 2007. *Física del estado sólido.* Morelia : s.n.
50. **University, Sheffield Hallam.** UV-Vis absorpton spectroscopy.  
<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>.
51. **Chemistry, The Royal Society of.** Modern Chemical Techniques. Unilever.  
<http://media.rsc.org/Modern%20chemical%20techniques/MCT4%20UV%20and%20visible%20spec.pdf>.
52. **Cañada, P.** 2011. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación scai. *Unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión.* [www.scai.uma.es](http://www.scai.uma.es).
53. **Torres, J. A. R.** 2014. *JEOL JSM7600F FE-SEM.* Morelia : Instituto en investigaciones metalúrgicas y materiales (IIMM).
54. **R. Huirache-Acuña, E.M. Rivera- Muñoz, B. Pawelec, Mi. Ostrooumov, R. Maya-Yescas, J.L. Rico.** 2014. *The use of a natural Mexican zeolite as support of NiMoW sulphide hydrotreating catalysts.* 220-222, Catalysis Today, págs. 301-309.
55. **Dziedzicka, A., Sulikowski, B., Ruggiero-Mikolajczyk, M.** 2015. *Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.039>, Catalysis Today, Vol. in press.
-

- 
56. **Ersoy, B., Celik, M. S.** 2002. *Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 55, págs. 305–312.
57. **Condon, J. B.** 2006. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*. Amsterdam, ISBN-13: 978-0-444-51964-1..
58. **Kosmulski, M.** 2004, *pH-dependent surface charging and points of zero charge*. Journal of Colloid and Interface Science, págs. 214-224.
59. **Medina, J. Z.** Cargas electricas en dispersiones.
60. **Ersoy, B., Celik, M.S.** 2002, *Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes*. Microporous and Mesoporous Materials 55, págs. 305–312.
61. **Condon, James B.** *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*. Amsterdam : ELSEVIER, 2006. ISBN-13: 978-0-444-51964-1.
62. **Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E., R. Nava C., Espino, J., Fierro, J.L.G.** 2009. *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 92, págs. 168-184.
63. **Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Loricera, C.V., Rivera-Muñoz, E.M., Nava, R., Torres, B., Fierro, J.L.G.** 2012. *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W supported on Al-HMS and Al-SBA-16 Substrates*. Applied Catalysis B: Environmental 125, págs. 473-485.
64. **Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P.J., Prins, R.** 2003. *MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports*. s.l. : Academic Press, Journal of Catalysis, Vol. 215, págs. 7-13.
65. **Solís, D., López Agudo, A., Ramírez, J., Klimova, T.** 2006. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites*. Catalysis Today, Vol. 116, págs. 469–477.
66. **Jeziorowski, H., Knoezinger, H., Grange, P., Gajardo, P.** 2002, *Raman spectra of cobalt molybdenum oxide supported on silica*. The Journal of physical chemistry, págs. 1825-1829.
67. **Aminzadeh, A.** 1999. *Raman spectroscopic study of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, págs. 1421-1425.
68. **Calderón-Magdaleno, M.A., Mendoza-Nieto, J.A., Klimova, T.E.** 2014. *Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds*. s.l. Catalysis Today, Vols. 220–222 , págs. 78–88.
-

- 
69. Prielcel, P., Kubicka, D., Capek, L., Bastl, Z., Rysánek, P. 2011. *The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts*. Applied Catalysis A: General, Vol. 397, págs. 127–137.
70. Guzmán, M.A., Huirache-Acuña, R., Loricera, C.V, Hernández, J.R, Díaz de León, J.N., De los Reyes, J.A., Pawelec, B. 2013, *Removal of refractory S-containing compounds from liquid fuels over P-loaded NiMoW/SBA-16 sulfide catalysts*. Fuel 103, págs. 321-333.
71. Huirache-Acuña, R., Alonso-Núñez, G., Paraguay-Delgado, F., Lara-Romero, J., Berhault, G., Rivera-Muñoz, E.M. 2015. *Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors*. Catalysis Today 250, págs. 28-37.
72. Liu, C., Liu, H., Yin, C., Zhao, X., Liu, B., Li, X., Li, Y., Liu, Y. 2015. *Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition-metal sulfide catalysts*. Fuel, Vol. 154, págs. 88–94.
73. Zepeda P., Trino A. 2006. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de CoMo/Ti(x)-HMS en la reacción de Hidrodesulfurización de Dibenzotiofeno y de 4-etil, 6-metil dibenzotiofeno*. Universidad Nacional Autónoma de México, Vol. Tesis doctor en Ingeniería.
74. Wang, L., Zhang, Y., Zhang, Y., Jiang, Z., Li, C. 2009, Chem. Eur. J., Vol. 15, págs. 12571 – 12575.
75. Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M. 2003, Catal. Today, Vol. 86.
76. Sugioka, M., Sado, F., Matsumoto, Y., Maesaki, N. 1996, *New hydrodesulfurization catalysts: noble metals supported on USY zeolite*. Catalysis Today, Vol. 29, págs. 255-259.
77. Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L., Kaneko, K. 2006. *Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications*. American Chemical Society, págs. 896-910.
78. Sociedad Mexicana de Minerología.  
<http://www.geocities.ws/smexminerologia/zeolitasnich.htm>.
79. Ostrooumov, M., Garduño, M., Israde, I. 2005. *Primer hallazgo de zeolitas industriales en el Estado de Michoacán*. Ciencia Nicolaita, Vol. 42, págs. 161–170.
80. Bagajewicz, M., Lambeth, a., Valtinson, G. 2014. *New Technologies To Enhance the Distillation Yield of Petroleum Fractionation*. Industrial & Engineering Chemistry Research (I & EC research).
81. IMP, Instituto Mexicano del Petróleo. *Tipos de Petróleo*.
82. Wark, Kenneth y Warner, Cecil F. 1988. *Contaminación del aire: origen y control*. México : LIMUSA.
83. OMS. Organización Mundial de la Salud.  
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/>.
-

- 
84. **MEXICANOS, PETROLEOS.** <http://www.pep.pemex.com/Paginas/default.aspx>. 2007.
85. **Schulz, H., Böhringer, W., Waller, P., Ousmanov, F.** 1999. *Gas oil deep Hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics*. Catalysis Today, Vol. 86, págs. 17-29.
86. **Knops-Gerrits, P., De Vos, D.E., Feijen, E.J.P., Jacobs, P.A.** *Raman spectroscopy on zeolites*. Microporous MAT.
87. **UNAM.** Análisis no destructivo para el estudio in situ del arte, la arqueología y la historia (andrea). [http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas\\_equipos/ftir.html](http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/ftir.html).
88. **Corporation, Thermo Nicolet.** 2001. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy. pág. 8.
89. **García-Basabe, Y., Rodríguez-Iznaga, I., Menorval, L.C., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D.W., Binions, R., Autie, M., Ruiz-Salvador, A.R.** 2010, *Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, págs. 187–196.
90. **PEMEX.** Informe de responsabilidad social 2012. [http://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Documents/irs2012\\_130715\\_01.pdf](http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/irs2012_130715_01.pdf).
91. **Nuncio, M. A. Leiva, Martínez, N. R.** PEMEX. <http://www.ref.pemex.com/>.
92. **Akkocaa, D.B., Yulgun, M., Ural, M., Akçin, H., Mergen, A.** 2013. *Hydrothermal and Thermal Treatment of Natural Clinoptilolite Zeolite from Bigadiç, Turkey: An Experimental Study*. Geochemistry International, Vol. 51, págs. 495–504.
93. **Plantenga, F.L., y otros.** 2001. *"NEBULA": A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity*. AkzoNobel Catalyst, Exxon Mobil, Nippon Ketjen Co., págs. 1-15.
94. **Whitehurst, D. D., Isoda, T., Mochida, I.** 1998. *Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of aromatic compounds*. Advances in catalyst, Vol. 42, pág. 345.
95. **Sonnemans, J.W.M., Gerritsen, L.A. y Inoue, Y.** 1998. *Mid-distillate: Quality and Quantity Problem*. Akzo Nobel Catalyst Symposium.
96. **Soled, S.L., y otros.** 2001. *Nickel Molybdenum state hydrotreating catalyst*. 6,299,760 B1 US.
97. **Pinzón, M. H., Centeno, A. y Giraldo, S.A.** 2001. *Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones de petróleo*. Centro de Investigaciones en Catálisis, Colombia.
98. **Kabe, T., Ishihara, A. y Qian, W.** 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering*. Tokyo : Kodansha and WILEY-VCH, págs. 4-16, 36-37, 350-352.
-

- 
99. **Somorjai, Gabor A. y Li, Yimin.** 2010. *Introduction to surface chemistry and catalyst*. Hoboken, New Jersey : WILEY.
100. **Cakicioglu-Ozkan, F., Ulku, S.** 2005, *The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite*. Microporous and mesoporous materials, Vol. 77, págs. 47-53.
101. **Katja, H.** 2014. *The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials*. Geoderma, Vol. 216, págs. 75-87.
102. **González, C. J. B.** 2013. *Determinación del comportamiento de los componentes contaminantes en el sistema de alimentación Diesel*. Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias, Vol. 22, págs. 65-68.
103. **Akkoca, D.B., Yulgnb, M., Ural, M., Akçin, H., Mergen, A.** 2013. *Hydrothermal and Thermal Treatment of Natural Clinoptilolite Zeolite from Bigadiç, Turkey: An Experimental Study*. Geochemistry International, Vol. 51, págs. 495–504.
104. **Margeta, K., Zabukovec Logar, N., Šiljeg, M., Farkaš, A.** 2013. *Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use*. INTECH, pág. Chapter 5.
105. **Nagase, T., Ikeda, T., Hiyoshi, N., Abe, C., Hanaoka, T.** 2014. *Structural changes in -LIT zeolites related to cation-exchange treatments under aqueous and non-aqueous conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 190, págs. 92-98.
106. **Bezergianni, S.** 2013. *Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production.*, INTECH, pág. Capitulo 9.
107. **Clausen, I., Fabricius, I.** 2000. *BET measurements: outgassing of minerals*. J. Colloid Interface Sci., Vol. 227, págs. 7-15.
108. **Thomas, J., Bohor, B.F.** 1968. *Surface area of montmorilloite from the dynamic sorption of nitrogen and carbon dioxide*. Clays Clay Miner, Vol. 16, págs. 83-91.
109. **PEMEX.** <http://www.gas.pemex.com/NR/rdonlyres/05E98E6D-E390-4A3D-AAC7-5E170558FA20/0/PROCESOS...>
110. **Huoa, Q., y otros.** 2010. *Synthesis and application of a novel mesoporous zeolite L in the catalyst for the HDS of FCC gasoline*. Applied Catalysis A: General, Vol. 381, págs. 101-108.
111. **Li, D., y otros.** 1999. *Activity and Structure of Hydrotreating Ni, Mo, and Ni–Mo Sulfide Catalysts Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–USY Zeolite*. Journal of catalyst, Vol. 188, págs. 111-124.
112. **Fujikawa, T.,** 2009. *Highly Active HDS Catalyst for Producing Ultra-low Sulfur Diesel Fuels*. Top Catal, Vol. 52, págs. 872-879.
-

- 
113. **Alvez, G., Garcia, R., Arriagada, R., Cid, R.** 1999. *Arcillas pilareadas ii. hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores NiW soportados sobre arcillas pilareadas*. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, Vol. 44.
114. **Encarnación Gómez, C.** Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nanoestructuras metal noble-titania.  
<http://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/13880/TESIS%20CEG.pdf?sequence=1>.
115. **Rajic, N., Stojakovic, D., Daneu, N., Recnik, A.** 2011. *The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 72, págs. 800-803.
116. **Sprynskyy, M., Golembiewski, R., Trykowski, G., Buszewski, B.** 2010. *Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 71, págs. 1269-1277.
117. **Haw, James F.** 2002. *Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis*. Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP, Vol. 4, págs. 5431–5441.
118. **Nava, R., Morales, J., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., Fierro, J.L.G.** 2007. *Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalyst in deep hydrodesulphurization.*, Applied Catalysis A: General, págs. 58-70.
119. **Al-Dalama, K., Stanislaus, A.** 2011. *Temperature programmed reduction of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA*. Thermochemica Acta, Vol. 520, págs. 67–74.
120. **Klimova, T.E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J.A., Hernández-Hipólito, P.** 2013. *Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Journal of Catalysis, Vol. 304, págs. 29–46.
121. **Solísa, D., López Agudob, a., Ramírez, J., Klimovaa, T.** *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites*.
122. **Wang, W., Li, L., Wu, K., Zhang, K., Jie, J., Yang, Y.** 2015. *Preparation of Ni-Mo-S catalyst by hydrothermal method and their hydrodeoxygenation properties*. Applied Catalysis A: General, Vol. 495, págs. 8-16.
123. **Baston, E.P., Franca, A.B., Silva Neto, A., Urquieta-González, E.A.** 2015. *Incorporation of the precursors of Mo and Ni oxides directly into the reaction mixture of sol–gel prepared -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supports – Evaluation of the sulfided catalysts in the thiophene hydrodesulfurization*. Catalysis Today, Vol. 246, págs. 184-190.
124. **Afanasiev, P.** 2008. *Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials.*, C.R. Chimie, Vol. 11, págs. 159-182.
-

- 
125. Parilla, P.A., Dillon, A.C., Jones, K.M., Riker, G., Schulz, D.L., Ginley, D.S., Heben, M.J. 1999. *Carbon Nanotube Materials for Substrate Enhanced Control of Catalytic Activity*. Nature, Vol. 397, pág. 144.
126. Wang, L., Zhu, Y., Li, H., Li, Q., Qian, Y. 2010. *Hydrothermal synthesis of NiS nanobelts and NiS<sub>2</sub> microspheres constructed of cuboids architectures*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 183, págs. 223–227.
127. Tang, C., Pu, Z., Liu, Q., Asiri, M., Sun, X. 2015. *NiS<sub>2</sub> nanosheets array grown on carbon cloth as an efficient 3D hydrogen evolution cathode*. Electrochimica Acta, Vol. 153, págs. 508–514.
128. Ding, r., Wun, Y., Chen, Y., Liang, J., Liu, J., Yang, M. 2014. *Effective hydrodeoxygenation of palmitic acid to diesel-like hydrocarbons over MoO<sub>2</sub>/CNTs catalyst*. Chemical Engineering Science, pág. in press.
129. Huixing Z., Yafeng L., Zhensheng H., Mingdeng W. 2012. *Fabrication of hierarchical hollow MoO<sub>2</sub> microspheres constructed from small spheres*. Materials Letters, Vol. 79, págs. 148–151.
130. Mingdeng W. 2015. *Synthesis of MoO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing H<sub>2</sub>S sensing performances*. s.l. : Sensors and Actuators B, Vol. 216, págs. 113–120.
131. Guo, D., Luo, Y., Yu, X., Li, Q., Wang, T. 2014. *High performance NiMoO<sub>4</sub> nanowires supported on carbon cloth as advanced electrodes for symmetric supercapacitors*. Nano Energy, Vol. 8, págs. 174–182.
132. Zhang, Z., Huang, Z., Ren, L., Shen, Y., Qi, X., Zhong, J. 2014. *One-pot synthesis of hierarchically nanostructured Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> dendrites as active materials for supercapacitors*. Electrochimica Acta, Vol. 149, págs. 316–323.
133. Kalužaa, L., Palcheva R., Spojakina, A., Jirátova, K., Tyuliev, G. 2012. *Hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Co, Ni and B modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Anderson heteropolymolybdates*. Procedia Engineering, Vol. 42, págs. 873 – 884.
134. Al-Dalama, K., Aravind, B., Stanislaus, A. 2005. *Influence of complexing agents on the adsorption of molybdate and nickel ions on alumina*. Applied catalyst A: General, Vol. 296, págs. 49–53.
135. Yu, Z., Fareid, L. E., Moljord, K., Blekkan, E. A., Walmsley, J.C. 2008. *Hydrodesulfurization of thiophene on carbon nanofiber supported Co/Ni/Mo catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 84, págs. 482–489.
136. Lauritsen, J.V., Besenbacher, F. 2015. *Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS<sub>2</sub> and CoMoS hydrodesulfurization catalysts*. Journal of Catalysis, Vol. 328, págs. 49–58.
-

- 
137. **Itthibenchapong, V., Ratanatawanate, c., Oura, M., Faungnawakij, K.** 2015. *A facile and low-cost synthesis of MoS<sub>2</sub> for hydrodeoxygenation of phenol.* Catalysis Communications 68 , Vol. 68, págs. 31–35.
138. **Nick Greeves and OUP,** 2014-2015. ChemTube3D Gallery of Rotatable Structures. *Gallery of Rotatable Structures: MoS<sub>2</sub> - Molybdenum disulfide.*  
<http://www.chemtube3d.com/gallery/structurepages/MoS2-poly.html>.
139. **Escobedo Morales, A., Sanchez Mora, E., Pal, U.** 2007. *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures.*, Revista Mexicana de Fisica , Vol. 53, págs. 18–22.
140. [http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv\\_vis\\_tetracyclone.html.html](http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html).
141. **Morales, A. y Ramírez de Agudelo, M.M.** 1986. *Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni)Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization reactions.* Applied Catalysis, Vol. 23, págs. 23-34.
142. **Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J.L., Cortez, M.T., Berhault, G., Alonso, G.** 2004. *Comparative study of MoS<sub>2</sub> and Co/MoS<sub>2</sub> catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates.*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 210, págs. 105–110.
143. **Morales, A., Ramírez de Agudelo, M.M.** 1986. Appl. Catal., 23.
144. **Haw, James F.** 2002. *Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis.* Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP, Vol. 4, págs. 5431–5441.
145. **Haw, James F.** 2002, *Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis.* Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP, Vol. 4, págs. 5431–5441.
146. **Yacamán, M. J., Reyes G., J.** 1995. *Microscopia electrónica: una visión del microcosmos.* México, D.F. : CONACYT.
147. **Cristalografía, Sociedad Mexicana de.** 2004. Properties of X-rays. México, D.F. : s.n.
148. **Cedeño-Caero, M.A. Alvarez-Amparan y L.** 2014. *Efecto del hidropéroxido de cumeno sobre la desulfuración.* Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 13, No. 3, págs. 787-797.
149. **Knözinger, H., Ertl, G., Weitkamp, J.** 1999. *Preparation of solid catalyst.* Germany : WILEY-VCH.

---

## 13. ANEXO

### 13.1. CÁLCULOS PARA IMPREGNACIÓN HÚMEDA

**Nota:** Para ejemplificar los cálculos se considera que se desea preparar un catalizador al 18% de MoO<sub>3</sub> (18g de MoO<sub>3</sub> por cada 100g de soporte) y que se cuentan con 5g de soporte para sintetizarlo.

#### 13.1.1. Consideraciones

$$n = \frac{m}{PM}$$

n: moles (mol)

m: masa (g)

PM: peso molecular (g/mol)

$$Pa_{Ni} = 58.7 \frac{gNi}{mol Ni}$$

$$Pa_{Mo} = 95.9 \frac{gMo}{mol Mo}$$

$$PM_{NiO} = 74.6928 \frac{gNiO}{mol NiO}$$

$$PM_{MoO_3} = 143.94 \frac{gMoO_3}{mol MoO_3}$$

$$PM_{TMA} = 1235.86 \frac{gTMA}{mol TMA}$$

$$PM_{AcNi} = 248.86 \frac{gAcNi}{mol AcNi}$$

Donde:

Pa<sub>Ni</sub>: peso atómico del Ni (g Ni/mol Ni)

Pa<sub>Mo</sub>: peso atómico del Mo (g Mo/mol Mo)

PM<sub>NiO</sub>: peso molecular del NiO (g NiO/mol NiO)

PM<sub>MoO<sub>3</sub></sub>: peso molecular del MoO<sub>3</sub> (g MoO<sub>3</sub>/mol MoO<sub>3</sub>)

PM<sub>TMA</sub>: peso molecular del tetramolibdato de amonio hidratado TMA (H<sub>24</sub>Mo<sub>7</sub>N<sub>6</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O) (g TMA/mol TMA)

---

$PM_{AcNi}$ : peso molecular del acetato de níquel tetrahidratado II AcNi ( $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ ) (g AcNi/mol AcNi).

13.1.2. Cálculo de masa de  $MoO_3$  ( $m_{MoO_3}$ )

$m_{MoO_3\_fija}$  - 100g soporte

$m_{MoO_3}$  -  $m_{soporte}$

18g  $MoO_3$  - 100g soporte

$m_{MoO_3}$  - 5g soporte

$$m_{MoO_3} = \frac{(18g MoO_3)(5g soporte)}{100g soporte} = 0.9g MoO_3$$

Donde:

$m_{MoO_3\_fija}$  : Masa de  $MoO_3$  con la cual se desea sintetizar los catalizadores por cada 100 g de soporte. Este valor corresponde a 25, 18, 13 y 8 g de  $MoO_3$ .

$m_{MoO_3}$ : Gramos de  $MoO_3$  que corresponden con la masa de soporte con la que se cuenta ( $m_{soporte}$ ), de manera que se respete la relación  $m_{MoO_3\_fija} / 100g$  soporte.

$m_{soporte}$ : Masa de soporte con la que se cuenta para sintetizar el catalizador.

13.1.3. Relación atómica molar:

$$\frac{n_{NiO}}{n_{MoO_3}} = 0.28$$

Donde:

$n_{NiO}$ : moles de NiO que se mantendrán en proporción con  $n_{MoO_3}$  durante la síntesis.

$n_{MoO_3}$ : moles de  $MoO_3$  que se mantendrán en proporción con  $n_{NiO}$  durante la síntesis.

13.1.4. Cálculo de la masa de NiO ( $m_{NiO}$ )

$$n_{NiO} = (0.28)(n_{MoO_3}) = \frac{m_{NiO}}{PM_{NiO}}$$

$$m_{NiO} = (0.28)(n_{MoO_3})(PM_{NiO}) = (0.28) \left( \frac{m_{MoO_3}}{PM_{MoO_3}} \right) (PM_{NiO})$$

---


$$m_{NiO} = (0.28) \left( \frac{0.9g MoO_3}{143.94 \frac{g MoO_3}{mol MoO_3}} \right) \left( 74.6928 \frac{g NiO}{mol NiO} \right) = 0.13g NiO$$

Donde:

$m_{NiO}$ : masa del NiO (g).

### 13.1.5. Cálculo de la masa total del catalizador

$$m_{cat} = m_{MoO_3} + m_{NiO} + m_{soporte}$$

$$m_{cat} = 0.9g + 0.13g + 5g$$

$$m_{cat} = 6.03g$$

Donde:

$m_{cat}$ : masa total del catalizador

### 13.1.6. Cálculo del porcentaje en peso de los elementos que componen al catalizador

Se realiza una regla de tres para calcular el porcentaje en peso de los elementos que componen al catalizador ( $MoO_3$ , NiO, soporte) considerando la masa del catalizador como el 100%.

$m_{MoO_3} =$	0.9g	$\% m_{MoO_3} =$	14.92%
$m_{NiO} =$	0.13g	$\% m_{NiO} =$	2.17%
$m_{soporte} =$	5g	$\% m_{soporte} =$	82.91%
$m_{cat} =$	6.03g	$\% m_{cat} =$	100%

Donde:

$m_{cat}$ : masa total del catalizador (g).

$\%m_{cat}$ : porcentaje en peso total del catalizador.

$\%m_{soporte}$ : porcentaje en peso del soporte.

$\%m_{NiO}$ : porcentaje en peso del NiO.

$\% m_{MoO_3}$ : porcentaje en peso del  $MoO_3$ .

---

13.1.7. Cálculo del porcentaje molar de Ni en NiO

$$\%Ni = \frac{Pa_{Ni} \times Sub_{Ni}}{PM_{NiO}} \times 100 = \frac{\left(95.9 \frac{gMo}{mol Mo}\right) (1)}{74.6928 \frac{gNiO}{mol NiO}} \times 100 = 78.6\%$$

Donde:

%Ni: Porcentaje de Ni en NiO

$Sub_{Ni}$  : Moles de Ni en el NiO (Subíndice del Ni en NiO)

13.1.8. Cálculo del porcentaje de Mo en MoO<sub>3</sub>

$$\%Mo = \frac{Pa_{Mo} \times Sub_{Mo}}{PM_{MoO_3}} \times 100 = \frac{\left(95.9 \frac{gMo}{mol Mo}\right) (1)}{143.94 \frac{gMoO_3}{mol MoO_3}} \times 100 = 66.6\%$$

Donde:

%Mo: Porcentaje de Mo en MoO<sub>3</sub>

$Sub_{Mo}$  : Moles de Mo en el MoO<sub>3</sub> (Subíndice del Mo en MoO<sub>3</sub>)

13.1.9. Cálculo de gramos de Ni en catalizador

$$m_{Ni} = \left(\frac{\% m_{NiO}}{100}\right) \left(\frac{\%Ni}{100}\right) (m_{cat}) = \left(\frac{2.17}{100}\right) \left(\frac{78.6}{100}\right) (6.03g) = 0.10g$$

Donde:

$m_{Ni}$ : masa del Ni en el catalizador (g).

13.1.10. Cálculo de gramos de Mo en catalizador

$$m_{Mo} = \left(\frac{\% m_{MoO_3}}{100}\right) \left(\frac{\%Mo}{100}\right) (m_{cat}) = \left(\frac{14.92}{100}\right) \left(\frac{66.6}{100}\right) (6.03g) = 0.6g$$

Donde:

$m_{Mo}$ : masa del Mo en el catalizador (g).

---

13.1.11. Cálculo del porcentaje molar de Ni en la sal precursora

$$\%Ni_{sal} = \left( \frac{Pa_{Ni}}{PM_{AcNi}} \right) (AcNi_{Ni})(100) = \left( \frac{58.7 \frac{gNi}{mol Ni}}{248.86 \frac{gAcNi}{mol AcNi}} \right) (1)(100) = 23.6\%$$

Donde:

$\%Ni_{sal}$ : Porcentaje molar del Ni en la sal precursora acetato de níquel tetrahidratado II.

$AcNi_{Ni}$ : moles de Ni en la sal acetato de níquel ( $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ ).

13.1.12. Cálculo del porcentaje molar de Mo en la sal precursora

$$\begin{aligned} \%Mo_{sal} &= \left( \frac{Pa_{Mo}}{PM_{TMA}} \right) (TMA_{Mo})(100) = \left( \frac{95.9 \frac{gMo}{mol Mo}}{1235.86 \frac{gTMA}{mol TMA}} \right) (7)(100) \\ &= 54.3\% \end{aligned}$$

Donde:

$\%Mo_{sal}$ : Porcentaje molar del Mo en la sal precursora tetramolibdato de amonio hidratado.

$AcNi_{Ni}$ : moles de Mo en la sal tetramolibdato de amonio hidratado ( $H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$ ).

13.1.13. Cálculo de la masa de la sal acetato de níquel tetrahidratado II considerando la pureza de la misma.

$$m_{AcNi} = \left( \frac{m_{Ni}}{\frac{\%Ni_{sal}}{100}} \right) \left( \frac{1}{Pureza_{AcNi}} \right) = \left( \frac{0.10g}{\frac{23.6}{100}} \right) \left( \frac{1}{0.99} \right) = 0.44g$$

Donde:

$m_{AcNi}$ : Gramos de la sal acetato de níquel tetrahidratado II a pesar para realizar la impregnación húmeda.

---

13.1.14. Cálculo de la masa de la sal tetramolibdato de amonio hidratado considerando la pureza de la misma.

$$m_{TMA} = \left( \frac{m_{Mo}}{\frac{\%Mo_{sal}}{100}} \right) \left( \frac{1}{Pureza_{TMA}} \right) = \left( \frac{0.6 \text{ g}}{\frac{54.3}{100}} \right) \left( \frac{1}{0.83} \right) = 1.33 \text{ g}$$

Donde:

$m_{TMA}$ : Gramos de la sal tetramolibdato de amonio hidratado a pesar para realizar la impregnación húmeda.

13.1.15. El volumen de agua miliQ en el cual se disolverán  $m_{AcNi}$  y  $m_{TMA}$  sigue la proporción

*30 mL de agua miliQ – 5 g de soporte*

---

## 13.2. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA IMPREGNACIÓN HÚMEDA

**Nota:** los cálculos siguientes suponen que se cuenta con 5 g de soporte ( $m_{\text{soporte}}$ ).

- 13.2.1. Para la obtención de  $\text{MoO}_3$  pesar los gramos de  $m_{\text{TMA}}$  y vaciar en un matraz erlenmeyer 1. Poco a poco y con agitación constante agregar 7.5 mL de agua miliQ (25%).
- 13.2.2. Para la obtención de  $\text{NiO}$  pesar los gramos de  $m_{\text{AcNi}}$  y vaciar en un matraz erlenmeyer 2. Poco a poco y con agitación constante agregar 7.5 mL de agua miliQ (25%).
- 13.2.3. A un matraz de bola (matraz 3) agregar 7.5 mL de agua miliQ (25%).
- 13.2.4. Vaciar el contenido del matraz 1 y 2 al matraz 3. Ajustar el pH entre 2 y 3 (punto isoeléctrico del soporte) con  $\text{HNO}_3$  y agua miliQ.
- 13.2.5. Pesar la  $m_{\text{soporte}}$  y vaciar al matraz 3. Remover el polvo de las paredes con 7.5 mL de agua miliQ (25%).
- 13.2.6. Medir el pH y si es necesario ajustarlo entre 2 y 3 (punto isoeléctrico del soporte) con  $\text{HNO}_3$  y agua miliQ.
- 13.2.7. Para la obtención del catalizador, dejar reposar al matraz 3 durante toda la noche con la finalidad de favorecer la interacción de los metales con el soporte.
- 13.2.8. Evaporación en rotavapor ( $\sim 80$  mbar y  $\sim 55^\circ\text{C}$  y con agitación moderada).
- 13.2.9. Secado del catalizador a  $100^\circ\text{C}$  y 4h.
- 13.2.10. Calcinación de la muestra con doble rampa de calentamiento:  $300^\circ\text{C}$ , 2h y luego  $450^\circ\text{C}$ , 4h. Ambas rampas de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- 13.2.11. Cuantificación del catalizador obtenido.

---

### 13.3. CÁLCULOS RELACIONADOS CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

#### 13.3.1. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN

El porcentaje de conversión se calculó a la temperatura de reacción ( $T_{rx}$ ) de 280, 300, 320, 340 y 360°C, que son las temperaturas a las cuales se llevo a cabo la reacción de HDS del 3MeT.

Los cálculos son los siguientes:

$$x_i = \frac{(A_p \times f_R)}{\sum ((A_p \times f_R)(A_R \times f_R))}$$

Donde:

$x_i$ : Conversión de la molécula de 3MeT a la temperatura  $T_{rx}$ .

$A_p$ : Área cromatográfica de los productos a la temperatura  $T_{rx}$ .

$A_R$ : Área cromatográfica de los reactivos a la temperatura  $T_{rx}$ .

$f_R$ : Factor de respuesta del compuesto. El factor de respuesta ( $f_R$ ) tiene un valor de 1.0 para los reactivos y productos, a excepción del isopreno, cuyo valor es de 1.2.

$T_{rx}$ : Temperatura de reacción (280, 300, 320, 340 y 360°C).

$$\%x_i = (x_i)(100)$$

Donde:

$\%x_i$ : Porcentaje de conversión de la molécula de 3MeT a la temperatura  $T_{rx}$ .

Después se grafica en el eje x el porcentaje de conversión ( $\%x_i$ ) y en el eje y la temperatura de reacción ( $T_{rx}$ ) para cada catalizador.

---

### 13.3.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN

Se calcula la velocidad de desaparición del 3MeT considerando un reactor modelo de flujo pistón.

$$-r_{3MeT} = \frac{(f_{3MeT})(x_i)}{m_{cz}}$$

Donde:

$-r_{3MeT}$ : Velocidad de desaparición del 3MeT ( $s^{-1}$ ).

$f_{3MeT}$ : flujo del 3MeT que se alimenta al reactor (mol/s) =  $1.13424 \times 10^{-6}$  mol/s

$m_{cz}$ : masa del catalizador (g).

El flujo del 3MeT a la entrada del reactor ( $f_{3MeT}$ ) se calcula con la formula descrita a continuación. El esquema de la Figura 8 puede ayudar a visualizar la terminología.

$$f_{3MeT} = \frac{(f_{H_2})(T_{sat})(P_{vap})}{(V_{c.nor})(T_{c.nor})(P_{c.nor})(60)} = 1.13424 \times 10^{-6} \frac{mol}{s}$$

Donde:

$f_{H_2}$ : flujo de hidrógeno que pasa por el saturador = 70 mL/min.

$T_{sat}$ : temperatura de saturación del  $H_2$  = 293.15 K (20°C) en grados Kelvin.

$P_{vap}$ : Presión de vapor del 3MeT = 16.833 mmHg.

$V_{c.nor}$ : volumen molar a condiciones normales = 22,400 mL/mol.

$T_{c.nor}$ : Temperatura a condiciones normales = 298.15 K

$P_{c.nor}$ : Presión a condiciones normales = 760 torr..

Por su parte, la presión de vapor del 3MeT ( $P_{vap}$ ) se calcula a partir de la ecuación de Antoine, la cual describe la relación entre la temperatura y la presión de saturación del vapor para sustancias puras:

$$P_{vap} = 10^{(A - \frac{B}{T_{sat} + C})}$$

Donde:

A: Constante cuyo valor es de 6.98611.

---

B: Constante cuyo valor es de 1363.84.

C: Constante cuyo valor es de 216.78.

$T_{\text{sat}}$ : temperatura de saturación del  $\text{H}_2 = 20^\circ\text{C}$  (293.15 K) en grados Celsius.

### 13.3.3. SELECTIVIDAD HYD/DSD

Se grafica en el eje x,  $x_i$

Donde:

$x_i$ : conversión de la molécula de 3MeT a la temperatura  $T_{\text{rx}}$ .

$T_{\text{rx}}$ : Temperatura de reacción (280, 300, 320, 340 y  $360^\circ\text{C}$ ).

En el eje y, S

$$S = \frac{\frac{P_{\text{HYD}}}{P_T}}{\frac{P_{\text{DDS}}}{P_T}}$$

Donde:

S: Selectividad HYD/DSD

$P_{\text{HYD}}$ : Área cromatográfica de los productos de la ruta de hidrogenación (2 metil butano 1 tiol, 3 metil butano 1 tiol, Metiltetrahidrotiofeno MTH) a la temperatura  $T_{\text{rx}}$ .

$P_{\text{DDS}}$ : Área cromatográfica de los productos de la ruta de desulfuración directa (3 metil 1 buteno, 2 metil 1 buteno, isopreno (3 metil butadieno), 2 metil 2 buteno) a la temperatura  $T_{\text{rx}}$ .

$P_T$ : Área cromatográfica de los productos totales ( $P_{\text{HYD}} + P_{\text{DSD}}$ ).

---

### 13.3.4. RENDIMIENTO

Se grafica en el eje x,  $x_i$

Donde:

$x_i$ : Conversión de la molécula de 3MeT a la temperatura  $T_{rx}$ .

$T_{rx}$ : Temperatura de reacción (280, 300, 320, 340 y 360°C).

En el eje y, X

$$X = \frac{\text{Productos de A}}{\text{Reactivos + Productos}}$$

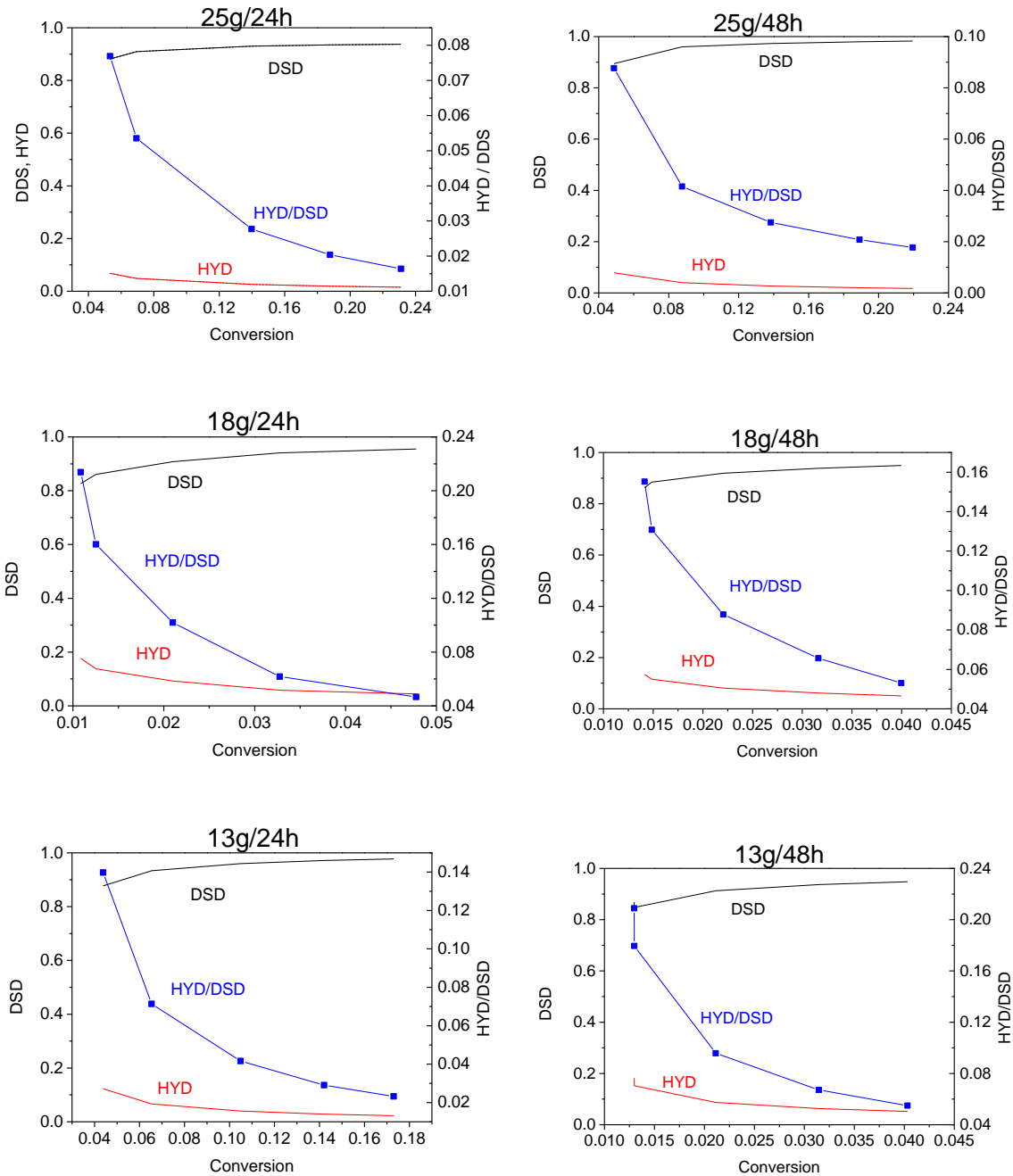
X: Rendimiento.

Productos de A: Área cromatográfica de cada uno de los productos (2 metil butano 1 tiol, 3 metil butano 1 tiol, Metiltetrahidrotiofeno MTH, 3 metil 1 buteno, 2 metil 1 buteno, isopreno (3 metil butadieno), 2 metil 2 buteno) a la temperatura  $T_{rx}$ .

Reactivos + Productos: Suma del área cromatográfica de los reactivos (3 metil tiofeno) y de los productos (2 metil butano 1 tiol, 3 metil butano 1 tiol, Metiltetrahidrotiofeno MTH, 3 metil 1 buteno, 2 metil 1 buteno, isopreno (3 metil butadieno), 2 metil 2 buteno) a la temperatura  $T_{rx}$ .

### 13.3.5. SELECTIVIDAD HYD/DDS

En la Figura 27 se grafica la selectividad para todos los catalizadores.



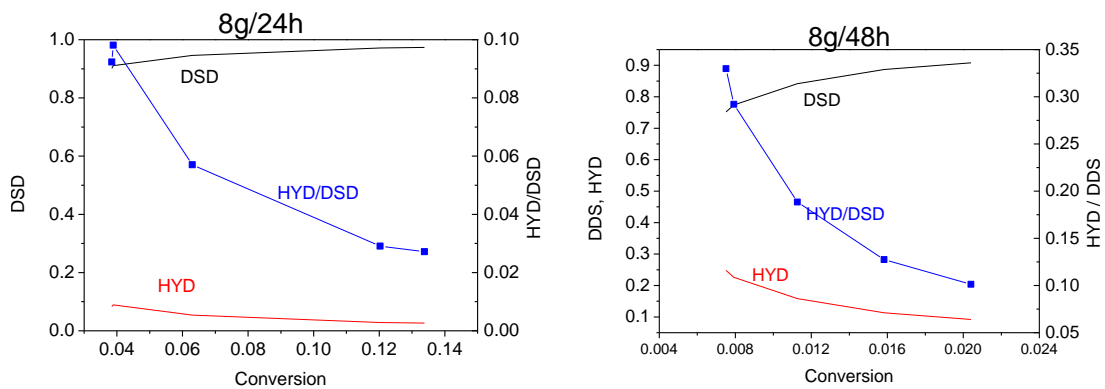
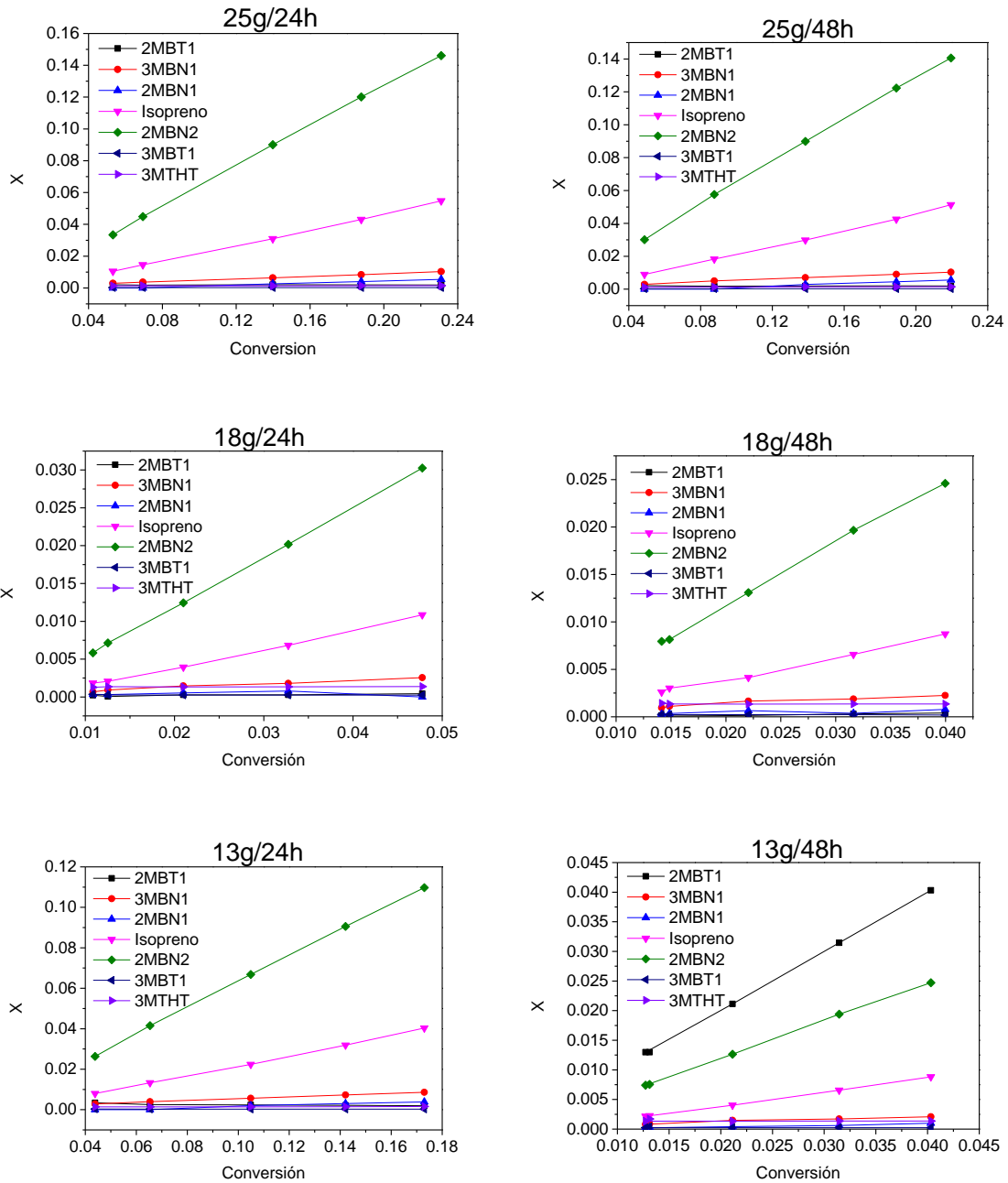


Figura 27. Selectividad HYD/DSD de los catalizadores

### 13.3.6. RENDIMIENTO

En la Figura 28 se muestra el rendimiento obtenido para cada uno de los catalizadores.



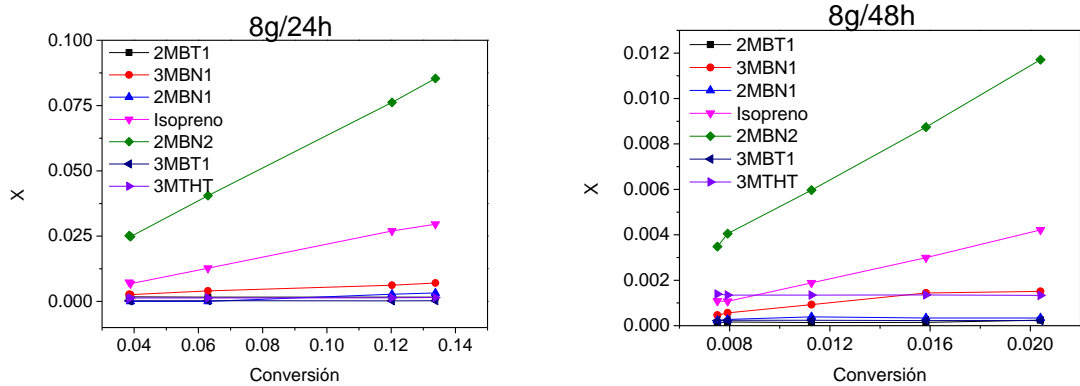
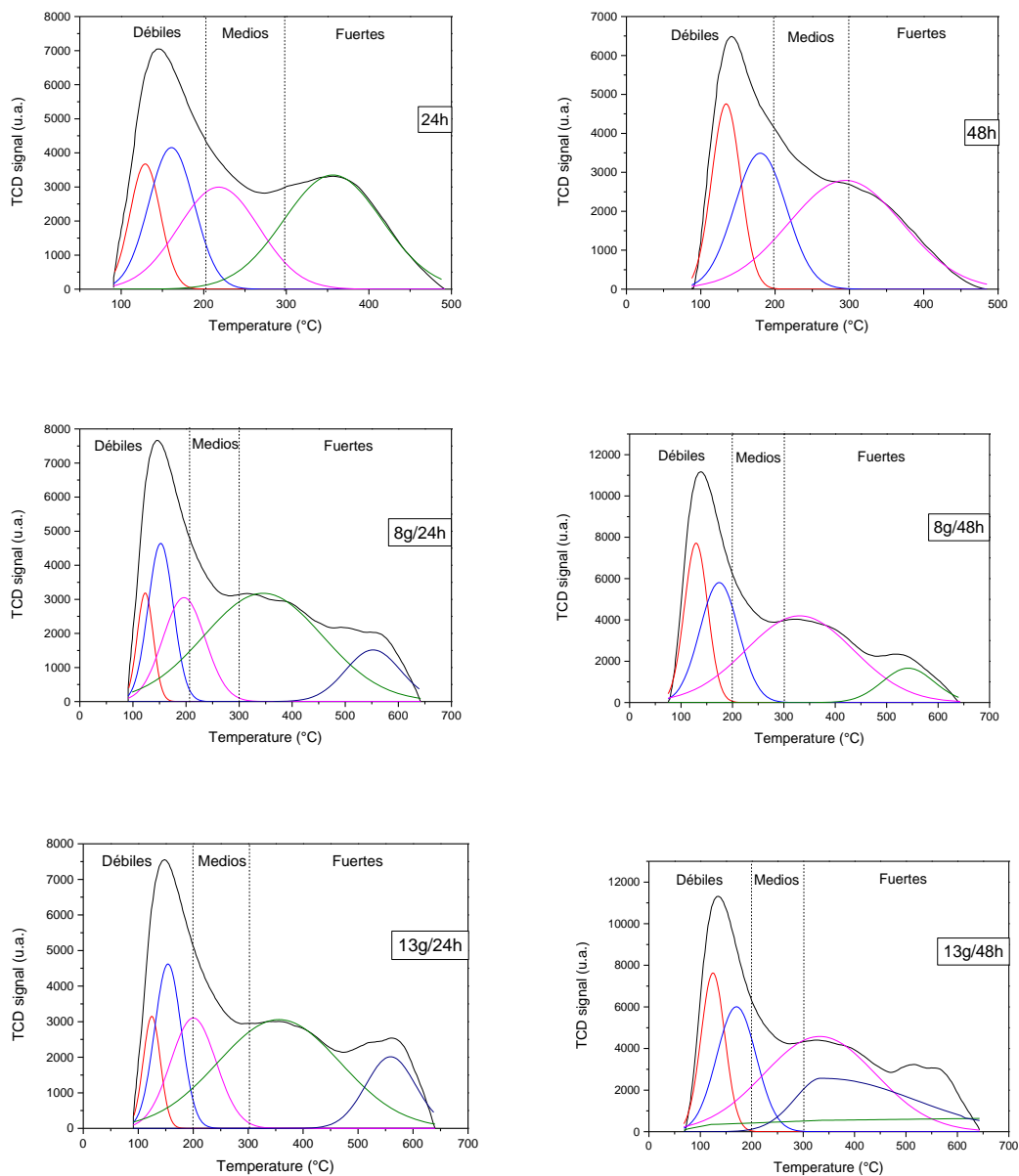


Figura 28. Rendimiento. 3MTHT: 3-metiltetrahidrotiofeno; 2MBT1: 2-metilbutano-1tiol; 2MBN2: 2-metil 2buteno; 2MBN1: 2-metil 1buteno; Isopreno = metilbutadieno; 3MBN1: 3-metil 1buteno; 3MBT1: 3-metilbutano-1tiol

### 13.4. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Las curvas de TPD-NH<sub>3</sub> para los soportes y los catalizadores se muestran en la Figura 29.



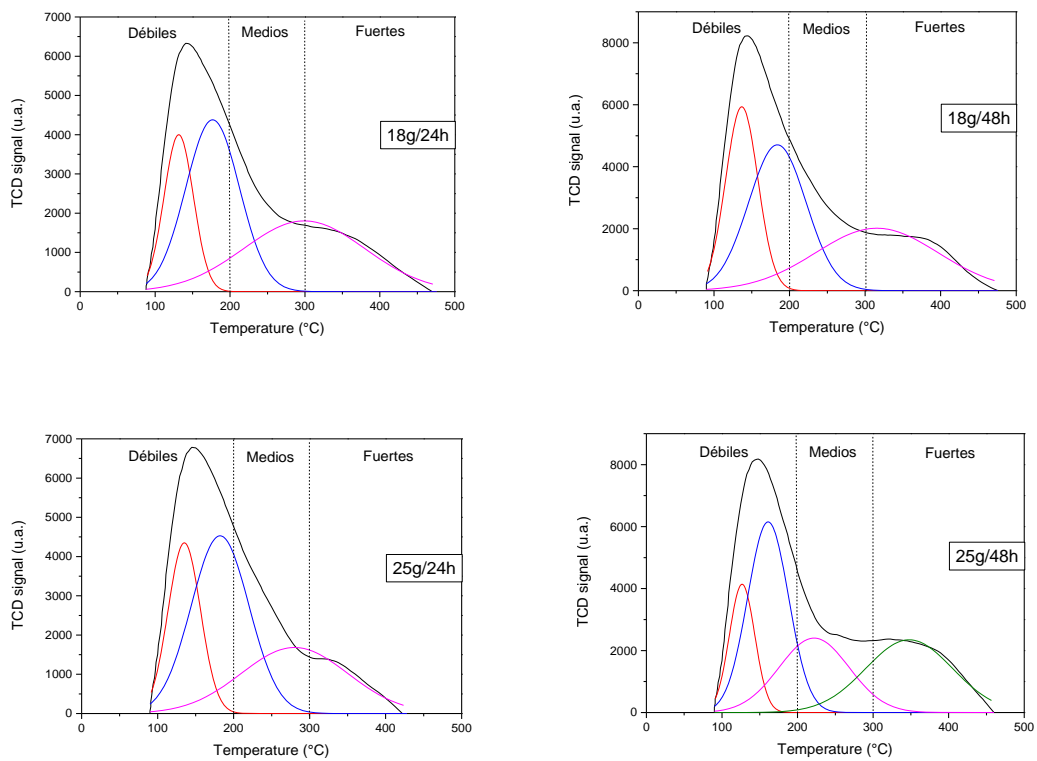
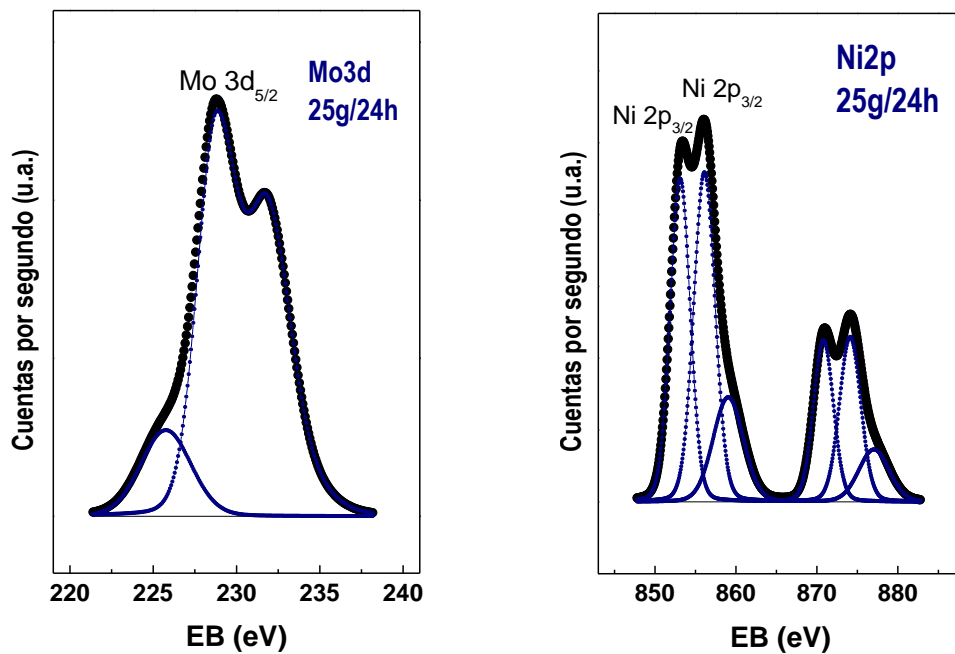


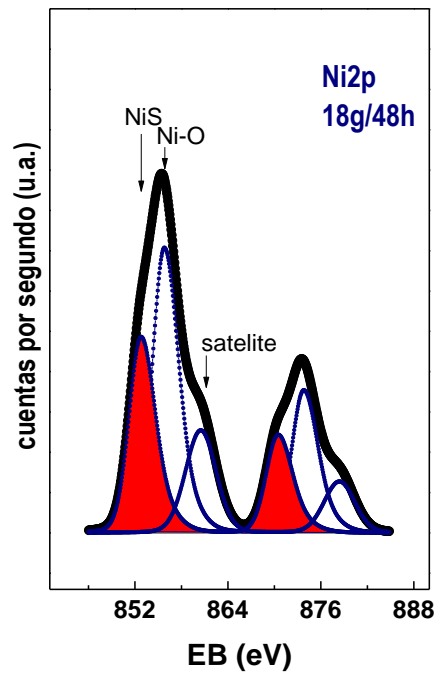
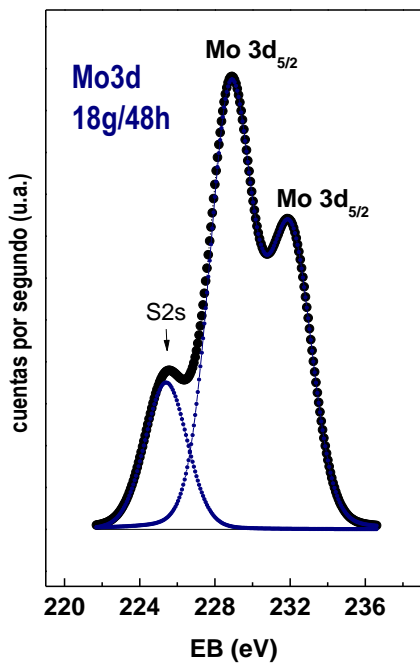
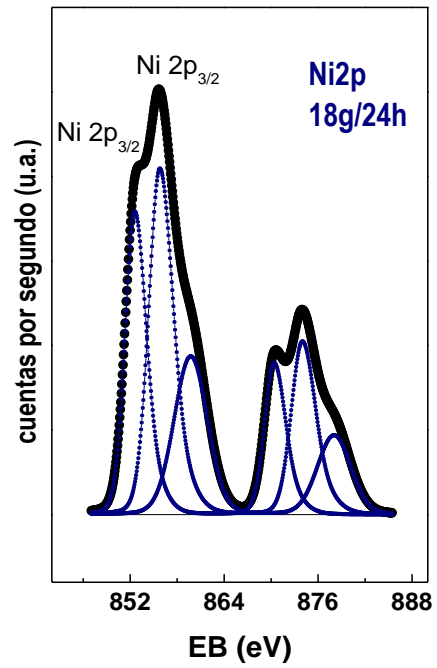
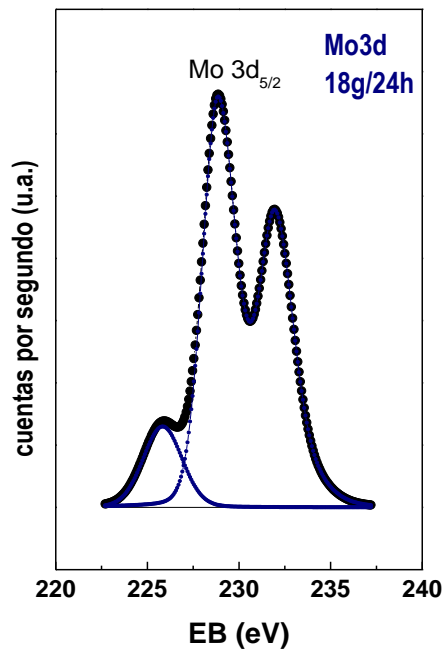
Figura 29. Centros ácidos débiles, de fuerza media y fuertes de soportes y catalizadores

---

### 13.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Los espectros del Mo 3d y Ni 2p al nivel del núcleo son mostrados en la Figura 30.





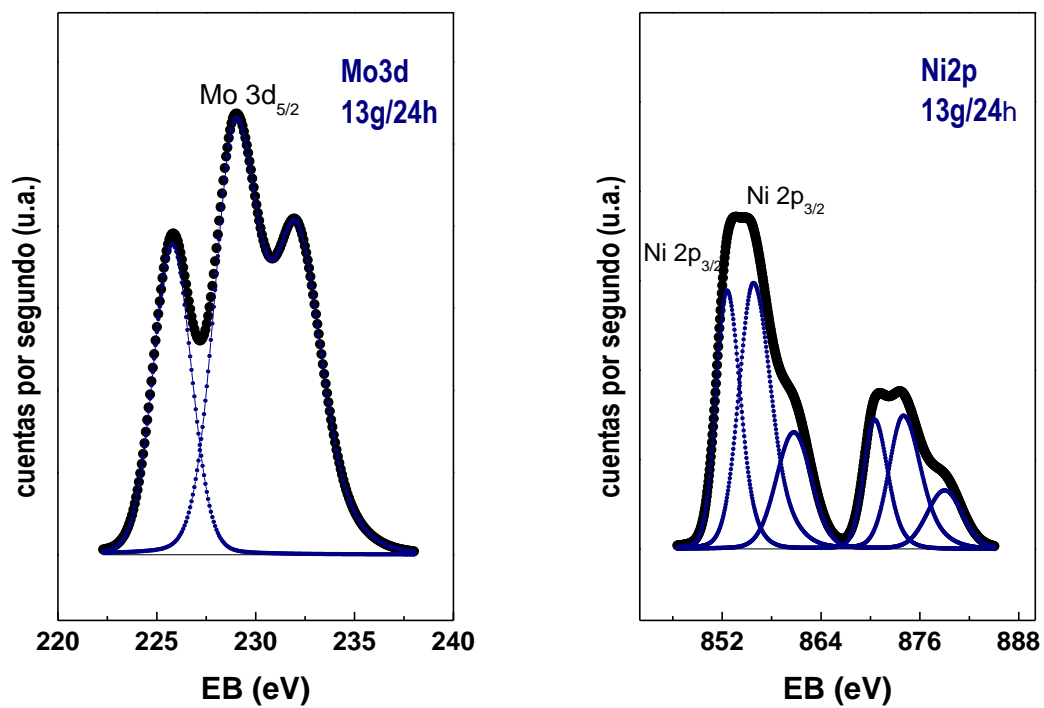


Figura 30. Energía de enlace de los catalizadores sulfurados