



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR
MICROONDAS DE CATALIZADORES DE
CoMoW/Al-Ti Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN
DE HDS DE DBT”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

VICTORIA ALEJANDRA LÓPEZ GUTIÉRREZ

ASESOR:

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

CO-ASESOR:

DRA. MARITZA ELIZABETH CERVANTES GAXIOLA

Marzo 2018, Morelia Mich.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Edificio M, Planta Baja, Ciudad Universitaria, Francisco J. Múgica S/N,
Colonia Felicitas del Río, Morelia, Michoacán, C.P. 58030.



Número de Oficio: 38/2017

**P. I. Q. VICTORIA ALEJANDRA LOPEZ GUTIERREZ
P R E S E N T E**

En contestación a su atenta solicitud de fecha 16 de Noviembre de 2017 me permito comunicarle a Usted, que se aprueba la opción de **Titulación por TESIS** propuesto para presentar Examen Recepcional en la Carrera de Ingeniero Químico.

El tema aprobado: **SÍNTESIS HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR MICROONDAS DE CATALIZADORES DE MoWCo/AI-Ti Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HDS DE DBT** el cual se desarrollará bajo el siguiente índice:

RESUMEN

- I.- INTRODUCCIÓN (JUSTIFICACIÓN, OBJETIVO(S) E HIPÓTESIS)
- II.- GENERALIDADES O MARCO TEÓRICO
- III.- DESARROLLO DEL TRABAJO (METODOLOGÍA)
- IV.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- REFERENCIAS

Además deberá de ajustarse al artículo 39 y 41, y podrá contemplar los puntos necesarios del artículo 40 de la reglamentación interno de la Facultad de Ingeniería Química en su capítulo VI.

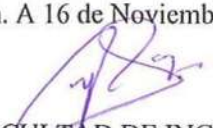
Para tales efectos fungirá como asesor(a) el(la) **DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL** Profesor(a) de la **Facultad de Ingeniería Química**. La mesa de jurado para revisión y realización de este trabajo estará integrada por:

DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
LIC. CASTILLO MACIEL LUIS GERMAN
DR. LARA ROMERO JAVIER
M. C. REYES REYES MARIA TERESA
DR. RANGEL SEGURA JOSE RICARDO

PRESIDENTE	1100020-1
VOCAL 1	7600423-6
VOCAL 2	0200024-5
SUPLENTE 1	0500549-3
SUPLENTE 2	8600480-8

A T E N T A M E N T E

Morelia, Mich. A 16 de Noviembre de 2017.


DIRECTOR DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Página 1/1



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO



No. Oficio 360/2017/2018
Morelia, Michoacán, a 15 de marzo de 2018
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

LIC. ULISES GUTIÉRREZ VÁZQUEZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN
DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA
P R E S E N T E.

Por este medio, me estoy permitiendo transcribir a esa Sección de Certificación a su digno cargo la comunicación enviada a esta Dirección por la mesa de jurado de examen Recepcional de esta fecha y que a la letra dice:

Atendiendo a las indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de Tesis presentado por la pasante de Ingeniera Química: VICTORIA ALEJANDRA LÓPEZ GUTIÉRREZ con matrícula 1142129C.

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente al interesado: ENTERADOS:

DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
DR. LARA ROMERO JAVIER
M.C. REYES REYES MARÍA TERESA

11000201
02000245
05005493

Comunico a Usted lo anterior para los fines legales a que haya lugar.

ATENTAMENTE


DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH





FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROGRAMA ACREDITADO



Morelia, Michoacán, a 15 de marzo de 2018.

DRA. MA. DEL CARMEN CHÁVEZ PARGA
DIRECTORA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UMSNH
PRESENTE

Atendiendo a sus indicaciones se hizo la revisión de manuscrito de TESIS presentada por la P.I.Q.
VICTORIA ALEJANDRA LÓPEZ GUTIÉRREZ CON MATRÍCULA 1142129C

Creemos que es de aceptarse dicho manuscrito con las modificaciones sugeridas verbalmente a la interesada.

Rafael Huirache Acuña
DR. HUIRACHE ACUÑA RAFAEL
PRESIDENTE 11000201

Javier Lara Romero
DR. LARA ROMERO JAVIER
VOCAL 02000245

M.C. Reyes Reyes María Teresa
M.C. REYES REYES MARÍA TERESA
VOCAL 05005493

DEDICATORIA

A Camelia Gutiérrez Rocha, por ser el pilar de mi familia y estar siempre presente en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

- A mi madre por haber hecho el papel de papá y mamá al mismo tiempo, por apoyarme a lo largo de mi vida y ayudarme a alcanzar siempre mis metas. Por tener la paciencia, tiempo y dedicación hacia mi persona. Por sus consejos, los cuales seguía la mayoría de las ocasiones. Por todo su amor y cariño recibido.
- A la Facultad de Ingeniería Química por permitirme ser parte de su comunidad, por abrirme sus puertas y dejarme conocer personas increíbles a las cuales hoy puedo llamar amigos.
- Al Dr. Rafael Huirache Acuña por aceptarme como su asesora desde el primer momento en el que pregunté por algún tema, por la ayuda e interés recibidos de su parte al momento de no saber la resolución de algún cálculo. Por la facilitación de material y/o métodos para llevar a cabo la parte experimental de mi proyecto.
- A mis maestros de la Facultad por haberme enseñado todo lo que sé hasta el día de hoy. Por su gran entrega y vocación para formar personas con un alto nivel de conocimientos.
- A mis hermanos por el apoyo recibido de su parte durante toda mi vida tanto personal como académicamente.
- A mi familia por todos los consejos que me brindan, por su amor y preocupación sobre mi formación personal y académica, por mantenerse siempre unida y apoyarnos mutuamente.
- A mis amigos, Mau, Cony, Sergio y Suli, por facilitar mis 5 años en la facultad, por los trabajos en equipo a la hora de clase y las tardes de estudio, así como las tardes de diversión a su lado.

- A Yulay, por nunca dejarme sola, por impulsarme a ser mejor estudiante y persona y apoyarme siempre en todas mis decisiones, por cada risa en los momentos de más estrés y por cada desvelada.
- A Félix, por ser mi amigo desde el primer día que entré a la Facultad y ser siempre un apoyo para mí en el ámbito que sea necesario.
- Al M. en C. Santiago José Guevara Martínez por haberme ayudado en la etapa de actividad catalítica y caracterización de los materiales empleados en mi tesis.
- Al M. C. Manuel Robles Melgarejo por su apoyo con el equipo de fisisorción de N₂.
- Al I. Q. Francisco Ramírez Cardoso por su colaboración con el equipo de microondas.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
TABLA DE ACRÓNIMOS.....	xiv
INTRODUCCIÓN	xvi
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1. Petróleo.....	4
1.1.1. Tipos de petróleo	4
1.2. Azufre.....	7
1.2.1. Contaminación por azufre.....	7
1.2.2. Efectos del azufre sobre la salud.....	8
1.3. Catálisis.....	8
1.3.1. Catalizadores.....	8
1.3.2. Catalizadores para HDS	9
1.4. Hidrotratamiento.....	10
1.4.1. Finalidad del hidrotratamiento.....	11
1.5. Hidrodesulfuración	11
1.5.1. Rutas de reacción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	13
1.5.2. Importancia de la hidrodesulfuración	14
1.6. Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS.....	15
1.7. Métodos de preparación de catalizadores.....	16
1.8. Método Sol-gel	17
1.9. Síntesis asistida por microondas.....	17
2. JUSTIFICACIÓN	19
2.1. OBJETIVOS	20
2.1.1. Objetivo General.....	20
2.1.1.1. Objetivos Específicos.....	20
2.2. HIPÓTESIS	21
3. METODOLOGÍA	22
3.1. Preparación del soporte	22

3.2.	Punto isoeléctrico	24
3.3.	Síntesis del catalizador por el método de microondas	26
3.4.	Activación del material	28
3.5.	Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDS del DBT	28
3.5.1.	Cromatografía de gases	29
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	30
4.1.	Fisisorción de N ₂ (BET)	30
4.2.	Difracción de rayos X (DRX)	31
4.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
4.4.	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	32
5.	RESULTADOS	32
5.1.	Punto isoeléctrico	32
5.2.	Fisisorción de N ₂ (BET)	33
5.3.	Difracción de rayos X (DRX)	34
5.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
5.5.	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	38
5.6.	Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno	42
6.	CONCLUSIONES	44
7.	REFERENCIAS	45
8.	ANEXOS	51
	Anexo 1	51
	Anexo 2	54
	Anexo 3	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de reacción de HDS de DBT.	14
2	Efecto del gradiente invertido de temperatura.	18
3	Solución sol-gel.	24
4	Soporte tamizado.	24
5	Equipo de cálculo de Potencial z.	25
6	Gráfica de resultados de punto isoeléctrico.	26
7	Equipo de microondas utilizado para la síntesis Microwave Synthesis Monowave 300 (Anton Parr).	27
8	Horno tubular.	28
9	Reactor BATCH 0.5L de la marca Anton Parr modelo 4842.	29
10	Cromatógrafo de gases, modelo HP 4890.	30
11	Gráfica de resultados de punto isoeléctrico.	32
12	Patrones de Difracción de rayos X de los catalizadores de CoMoW/Al-Ti.	36
13	Micrografía del soporte de Al ₂ O ₃ -TiO ₂ .	37

14	Micrografía del catalizador CoMoW/Al-Ti sintetizado a 10 minutos (a, b) después y (c, d) antes de la reacción de DBT.	38
15	EDS del material, 10 minutos antes de reacción de HDS de DBT.	38
16	EDS del catalizador CoMoW/Al-Ti, 10 minutos antes de reacción de HDS de DBT.	39
17	Espectros (EDS) de compuestos, a) todos los elementos, b) Aluminio, c) Cobalto, d) Molibdeno, e) Oxígeno, f) Azufre, g) Titanio, h) Tungsteno. (Sin reacción)	40
18	EDS del material a 10 minutos después de reacción de HDS de DBT.	40
19	EDS del catalizador CoMoW/Al-Ti, 10 minutos después de reacción de HDS de DBT.	41
20	Espectros (EDS) de compuestos, a) todos los elementos, b) Aluminio, c) Cobalto, d) Molibdeno, e) Oxígeno, f) Azufre, g) Titanio, h) Tungsteno. (Con reacción)	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
I	Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API.	5
II	Tipos de petróleo en México.	6
III	Datos obtenidos del análisis de muestra.	25
IV	Valores obtenidos en el equipo para graficar pH vs PZ.	32
V	Resultados de área superficial específica.	33
VI	Resultados de diámetro y volumen de poro.	34
VII	Constante de velocidad de reacción específica (k) y % de conversión de DBT de catalizadores a 10 y 15 minutos.	43

RESUMEN

El petróleo es el recurso natural no renovable más importante para la sociedad debido a que ésta precisa de él para solventar muchas de sus necesidades energéticas. Los derivados del petróleo (gasolinas y gases licuados del petróleo) son hoy en día los principales combustibles empleados tanto en el transporte, como en la generación de energía eléctrica y calefacción. También se emplea como materia prima para la industria química.

Entre los catalizadores más utilizados en la industria del petróleo, se encuentran los sulfuros de molibdeno (Mo) y tungsteno (W) promovidos por níquel (Ni) o cobalto (Co) soportados en alúmina (Al_2O_3), ya que cuentan con propiedades capaces de remover el azufre en presencia de grandes cantidades de hidrógeno de moléculas orgánicas heterocíclicas como es el dibenzotiofeno (DBT) a través de procesos de hidrodesulfuración (HDS). Una de las técnicas para mejorar la actividad catalítica consiste en utilizar soportes diferentes a la alúmina o modificar su superficie para disminuir la interacción metal-soporte. En este trabajo se utilizó el método sol-gel para la preparación de los soportes el cual requiere de tiempos relativamente largos y en el que hay que controlar adecuadamente las condiciones de reacción. Por otro lado, el uso de la síntesis hidrotérmica asistida por microondas permite la formación de fases activas en la superficie del soporte. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 (BET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos en las pruebas de DRX nos deben mostrar un material amorfo, lo cual nos indicará que este tiene mayor área superficial por lo que facilita la atracción de las moléculas para un mayor rendimiento del catalizador.

Palabras clave: Catalizadores, hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, microondas, sol-gel.

MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CoMoW/Al-Ti CATALYSTS AND ITS APPLICATION IN THE HDT REACTION OF DBT.

Thesis presented by:

P.I.Q. Victoria Alejandra López Gutiérrez

Bachelor's Degree in Chemical Engineering March 2018

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña and Dra. Maritza Cervantes Gaxiola

ABSTRACT

Oil is the most important non-renewable natural resource for society because it requires it to solve many of its energy needs. Petroleum derivatives are fossil fuels in transportation, such as in the generation of electricity and heating. It is also used as raw material for the chemical industry.

Among the most used catalysts in the petroleum industry are molybdenum (Mo) and tungsten (W) sulphides promoted by nickel (Ni) or cobalt (Co) supported in alumina (Al_2O_3), as they have properties capable of Sulfur remover in the presence of large amounts of heterocyclic organic hydrogen as in dibenzothiophene (DBT) through hydrodesulfurization (HDS) processes. One of the techniques to improve the catalytic activity is to use supports other than alumina or modify its surface to reduce the metal-support interaction. In this work, the sol-gel method was used for the preparation of the supports which requires a relatively long time and which has to adequately control the reaction conditions. On the other hand, the use of microwave-assisted hydrothermal synthesis allows the formation of active phases on the surface of the support. The supports and catalysts were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained in the XRD tests show us an amorphous material, which indicates that it has a superficial surface area, which facilitates the attraction of the molecules for a better performance of the catalyst.

Keywords: Catalysts, hydrodesulfurization, dibenzothiophene, microwave, sol-gel.

TABLA DE ACRÓNIMOS

HDS	HIDRODESULFURACIÓN
DBT	DIBENZOTIOFENO
Al₂O₃	Alúmina
TiO₂	Titania
S	AZUFRE
HDT	HIDROTRATAMIENTO
SO₂	DIÓXIDO DE AZUFRE
H₂SO₄	ÁCIDO SULFÚRICO
H₂S	ÁCIDO SULFHÍDRICO
Mo	MOLIBDENO
W	TUNGSTENO
Ni	NÍQUEL
Co	COBALTO
BT	BENZOTIOFENO
CFC	CLOROFLUOROCARBONOS

FCC	FLUID CATALYTIC CRACKING
DMDBT	DIMETILDIBENZOTIOFENO
TF	TIOFENO
THDBT	TETRAHIDRODIBENZOTIOFENO
CHB	CICLOHEXILBENCENO
BP	BIFENILO
HMA	HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO
MTA	METATUNGSTATO DE AMONIO
HYD	HIDROGENACIÓN
DSD	DESULFURACIÓN DIRECTA

INTRODUCCIÓN

De los procesos para eliminar el azufre presente en las fracciones pesadas del petróleo, el más importante es el proceso de hidrodeshulfuración (HDS) porque es el más económicamente factible. En dicho proceso se utilizan sulfuros de metales de transición como catalizadores para llevar a cabo numerosas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. La preparación de catalizadores con mejor actividad catalítica y estabilidad representa un gran desafío para la industria de la refinación y la búsqueda de nuevas vías de preparación es un área de interés actual.

En los últimos 30 años, se ha experimentado una gran variación de los requisitos de calidad de los combustibles y carburantes. No solo son el resultado de consideraciones acerca de la evolución del diseño de los motores y tecnologías desarrolladas. Sino principalmente son consecuencia de la creciente preocupación por la protección del medio ambiente. Uno de los parámetros destinados a controlar la calidad de los combustibles, es el contenido de azufre (S); parámetro de suma importancia debido a los problemas que origina tanto al propio equipo, como al medio ambiente y a la salud.

Existen actualmente condiciones que motivan al desarrollo de esfuerzos conjuntos como el que se propone en el presente trabajo, para atender problemáticas de vital importancia, como la necesidad de minimizar las emisiones de compuestos de azufre durante la combustión de hidrocarburos. Lo anterior provoca un deterioro considerable en la naturaleza por la lluvia ácida, así como en edificios y monumentos en las ciudades. Con el fin de disminuir la contaminación por S, se han desarrollado procesos conocidos con el nombre de hidrotratamiento, que se aplican a todas las fracciones dentro de una torre de destilación, pero principalmente a la destilación primaria.

Generalmente, los catalizadores utilizados en los procesos de hidrotratamiento (HDT) del petróleo son los sulfuros de molibdeno o tungsteno promovidos por níquel o cobalto $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})$ y soportados en alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el proceso de hidrodesulfuración, los compuestos organosulfurados, como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT) y otros se desulfuran generando hidrocarburos libres de azufre y H_2S .

Las propiedades físico-químicas y texturales del soporte, tales como el área superficial específica, el tamaño de poro y la acidez; pueden influir profundamente en la dispersión de las especies metálicas activas y en la difusión de reactivos y productos bajo las condiciones de operación HDS.

La cantidad de publicaciones sobre química asistida por microondas está aumentando exponencialmente, ya que se está dando cuenta de que los sistemas de microondas brindan la oportunidad de completar las reacciones en minutos y tienen múltiples aplicaciones en entornos académicos e industriales ^[38]. La irradiación de microondas conduce a un sobrecalentamiento rápidamente con un gradiente térmico minimizado al elegir susceptores adecuados, y se ha utilizado con éxito en síntesis orgánica, preparación de nanocatalizadores y material de carbono en virtud del proceso de calentamiento interno uniforme y rápido. En comparación con el calentamiento externo, el calentamiento interno puede evitar el fenómeno de aglomeración en la reacción y se ha demostrado que es más respetuoso con el medio ambiente que los procedimientos convencionales ^[39].

1. MARCO TEÓRICO

Actualmente la sociedad está preocupada, cada vez más consciente y atenta a los problemas del entorno en que se vive. Observar el aire de la ciudad que se habita saturado de humo y polvo día tras día es molesto y preocupante.

La contaminación atmosférica es la presencia en la atmósfera de sustancias en una cantidad que implique molestias o riesgo para la salud de las personas y los demás seres vivos. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

- **Contaminantes atmosféricos primarios y secundarios**

Los **contaminantes primarios** son los que se emiten directamente a la atmósfera como el dióxido de azufre (SO_2), que daña directamente la vegetación y es irritante para los pulmones ^[1].

Los **contaminantes secundarios** son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera ^[2]. Son importantes contaminantes secundarios el ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se forma por la oxidación del SO_2 , el dióxido de nitrógeno (NO_2), que se forma al oxidarse el contaminante primario NO y el ozono (O_3), que se forma a partir del oxígeno (O_2).

Ambos contaminantes, primarios y secundarios pueden depositarse en la superficie de la tierra por precipitación.

- Principales tipos de contaminantes del aire:

Contaminantes gaseosos: en ambientes exteriores e interiores los vapores y contaminantes gaseosos aparece en diferentes concentraciones. Los contaminantes gaseosos más comunes son el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre y el ozono. Diferentes fuentes producen estos compuestos químicos pero la principal fuente artificial es la quema de combustible fósil. La contaminación del aire interior es producida por el consumo de tabaco, el uso de ciertos materiales de construcción, productos de limpieza y muebles del hogar. Los contaminantes gaseosos del aire provienen de volcanes, e industrias. El tipo más comúnmente reconocido de contaminación del aire es la niebla tóxica (smog). La niebla tóxica generalmente se refiere a una condición producida por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de automotores y fábricas.

- Gases contaminantes de la atmósfera

CFC

Desde los años 1960, se ha demostrado que los clorofluorocarbonos (CFC, también llamados "freones") tienen efectos potencialmente negativos: contribuyen de manera muy importante a la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera, así como a incrementar el efecto invernadero.

Monóxido de carbono

Es uno de los productos de la combustión incompleta. Es peligroso para las personas y los animales, puesto que se fija en la hemoglobina de la sangre, impidiendo el transporte de oxígeno en el organismo. Además, es inodoro, y a la hora de sentir un ligero dolor de cabeza ya es demasiado tarde. Se diluye muy fácilmente en el aire ambiental, pero en un medio cerrado, su concentración lo hace muy tóxico, incluso mortal. Cada año, aparecen varios casos de intoxicación mortal, a causa de aparatos de combustión puestos en funcionamiento en una habitación mal ventilada. Los motores de combustión interna de los automóviles emiten monóxido de carbono a la atmósfera por lo que en las áreas muy urbanizadas tiende

a haber una concentración excesiva de este gas hasta llegar a concentraciones de 50-100 ppm ^[2], tasas que son peligrosas para la salud de las personas.

Dióxido de carbono

La concentración de CO₂ en la atmósfera está aumentando de forma constante debido al uso de carburantes fósiles como fuente de energía y es teóricamente posible demostrar que este hecho es el causante de producir un incremento de la temperatura de la Tierra (efecto invernadero). La amplitud con que este efecto puede cambiar el clima mundial depende de los datos empleados en un modelo teórico, de manera que hay modelos que predicen cambios rápidos y desastrosos del clima y otros que señalan efectos climáticos limitados ^[2].

Monóxido de nitrógeno

También llamado óxido de nitrógeno (II) es un gas incoloro y poco soluble en agua que se produce por la quema de combustibles fósiles en el transporte y la industria. Se oxida muy rápidamente convirtiéndose en dióxido de nitrógeno (NO₂), y posteriormente en ácido nítrico HNO₃, produciendo así lluvia ácida.

Dióxido de azufre

La principal fuente de emisión de dióxido de azufre a la atmósfera es la combustión del carbón que contiene azufre. El SO₂ resultante de la combustión del azufre se oxida y forma ácido sulfúrico (H₂SO₄) un componente de la llamada lluvia ácida que es nocivo para las plantas, provocando manchas allí donde las gotitas del ácido han contactado con las hojas.

La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con el óxido de nitrógeno o el dióxido de azufre emitido por fábricas, centrales eléctricas y automotores que queman carbón o aceite. Esta combinación química de gases con el vapor de agua forma el ácido sulfúrico y los ácidos nítricos, sustancias que caen en el suelo en forma de precipitación o lluvia ácida. Los contaminantes que pueden formar la lluvia ácida pueden recorrer grandes distancias, y los vientos los trasladan miles de kilómetros antes de precipitarse con el rocío, la llovizna, o lluvia, el granizo,

la nieve o la niebla normales del lugar, que se vuelven ácidos al combinarse con dichos gases residuales. El SO_2 también ataca a los materiales de construcción que suelen estar formados por minerales carbonatados, como la piedra caliza o el mármol, formando sustancias solubles en el agua y afectando a la integridad y la vida de los edificios o esculturas [2].

1.1. Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, en donde la mayor parte de estos compuestos corresponden a hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio.

La composición de los crudos varía dependiendo del origen. El azufre es generalmente el heteroátomo más abundante, y de acuerdo a la bibliografía, la concentración de azufre es más alta en los crudos de Medio Oriente en donde existe el 50% de los depósitos existentes en el mundo [3].

1.1.1. Tipos de petróleo

La presencia en diversas cantidades de cada uno de los elementos químicos (orgánicos e inorgánicos) que componen el petróleo, determinan sus características particulares como el color, densidad, viscosidad, entre otras, las que nos permiten clasificarlo de diferentes maneras. Los tipos de petróleo pueden ser determinados de distintos modos en función al criterio que se desee considerar como predominante, siendo los más comunes:

- **Por su composición química**

Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada

uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en:

– **Parafínico:** cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son muy fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta (usada para obtener solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación.

– **Nafténicos:** siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación.

– **Mixtos:** es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos. ^[4]

- **Por su densidad**

La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”. La Gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que esta última ^[4]. La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano, como se puede ver en la siguiente tabla:

Petróleo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad (°API)
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39.0
Superligero	<0.83	>39.0

Tabla I. Clasificación del petróleo de acuerdo a su grado API.

- **Por la presencia de azufre**

Como mencionamos en un inicio, el azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos. Pero su presencia en los hidrocarburos implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final, razón por la cual la presencia de azufre es también un determinante del valor comercial del petróleo.

Así, tenemos que el petróleo puede clasificarse de 2 formas:

– **Petróleo Dulce** (Sweet Crude Oil), es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina.

– **Petróleo Agrio** (Sour Crude Oil), es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel, dado su menor costo de tratamiento ^[4].

En la tabla siguiente (Tabla II) se muestran algunos de los tipos de crudo que existen en México:

Crudo	Tipo	°API	%S
Pánuco	Pesado	10	3
Maya	Mediano	22.6	3.3
Istmo	Ligero	33.74	1.45
Olmeca	Superligero	39.3	0.8

Tabla II. Tipos de petróleo en México.

Como observamos en la tabla II, el crudo Maya se puede clasificar por su °API en mediano, sin embargo, su alto contenido de azufre lo ubica en la categoría de pesado.

1.2. Azufre

Se trata de un no metal abundante, inodoro, sólido pero frágil, de un color pálido amarillento y que, aunque es insoluble en agua, es soluble en disulfuro de carbono. Es un no metal del grupo 15 (grupo del nitrógeno). Aunque aún poco se sabe al respecto, sea cual sea su estado (líquido, gaseoso o sólido) el azufre siempre se manifiesta en más de una forma alotrópica o de modificación, lo cual resulta en numerosas formas de azufre.

En la naturaleza, el azufre se produce en regiones volcánicas y de aguas termales, especialmente alrededor de los volcanes [5].

1.2.1. Contaminación por azufre

El dióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3) son dos clases de químicos. Sin embargo, ambos están compuestos por átomos de azufre y oxígeno. También forman parte de algunos tipos de contaminación del aire. Los científicos usan el término "óxidos de azufre" cuando quieren referirse a estos dos químicos a la vez. La atmósfera terrestre tiene ciertos óxidos de azufre, algunos de los cuales se originan de manera natural. Por ejemplo, algunos de ellos provienen de los volcanes. Otros son producidos por los humanos y sus acciones. El carbón y el petróleo contienen una pequeña cantidad de azufre. Para producir electricidad y calefacción, quemamos carbón y petróleo. Cuando se quema carbón y petróleo, el azufre que contienen se combina con el oxígeno que se encuentra en el aire para hacer óxido de azufre. El dióxido de azufre contamina el aire. Es nocivo para los pulmones y dificulta la respiración. El óxido de azufre contribuye también a la producción de lluvia ácida. El dióxido de azufre reacciona con las gotas de agua que hay en el aire para formar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico forma parte de la lluvia ácida, la cual es nociva para las plantas, los peces y otros seres vivos [6].

1.2.2. Efectos del azufre sobre la salud

Hay una serie de prejuicios históricos sobre las funciones y propiedades del azufre en la salud humana que tienen que ver con el vínculo que se hizo en la Edad Media:

- Produce efectos neurológicos y cambios de comportamiento.
- Altera la circulación sanguínea.
- Provoca daños cardíacos.
- Produce efectos en los ojos y en la vista.
- Origina fallos reproductores.
- Causa daños en el sistema inmunitario.
- Provoca desórdenes estomacales y gastrointestinales.
- Origina daños en las funciones del hígado y los riñones.
- Causa efectos dermatológicos.
- Provoca ronquera y presión en el pecho.
- Causa dolores de cabeza [6].

1.3. Catálisis

Entendemos por catálisis al proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad global de una reacción química debido a la participación de una sustancia llamada catalizador.

Las sustancias que reducen la velocidad de la reacción son denominadas “catalizadores negativos” o “inhibidores”. A su vez, las sustancias que aumentan la actividad de los catalizadores son denominados “catalizadores positivos” o “promotores”, y las que desactivan la catálisis son denominados venenos catalíticos [7].

1.3.1. Catalizadores

De manera empírica se ha definido a un catalizador como aquella especie que no participa en la reacción y que adicionada al sistema en cantidades muy pequeñas cambia la velocidad de ésta, sin embargo, esta definición no es del todo correcta ya

que existen procesos de interacción entre el catalizador y los reactivos, los cuales puedes modificar las propiedades del catalizador ^[8,9].

1.3.2. Catalizadores para HDS

Los catalizadores Co-Mo son excelentes para HDS y menos activos para HDN y reacciones de hidrogenación, que se realizan mejor sobre Ni-Mo o el más caro de Ni-W. Para llegar a la máxima actividad, los catalizadores se calcinan a temperaturas de 400-600°C para garantizar la completa descomposición de las sales del metal empleado en su preparación, y posteriormente sulfuradas antes de su uso o alternativamente, en las primeras etapas de la catálisis de la exposición a H₂S mezclado en la corriente de hidrógeno, para la alimentación rica en azufre. Las condiciones de funcionamiento de reacciones HDS industriales oscilan entre 300-450°C y 10-250atm H₂ en función de compuesto concreto a tratar. Muchos otros metales se han demostrado para ser activo en la catálisis de HDS, y un número de trabajos han sido publicados en el estudio de las tendencias periódicas en las actividades de sulfuros de metales de transición de molibdeno y tungsteno ^[10].

Ambos sulfuros de metal puro y el apoyo de metal sulfuros han sido considerados y estudios experimentales indican que las actividades de HDS para la desulfuración de DBT ^[11] o de TF ^[12] están relacionadas con la posición del metal en la tabla periódica.

Durante los últimos años dadas las drásticas restricciones ambientales, se ha buscado que estos catalizadores sean más selectivos, lo cual implica que cumplan con una reducción drástica del contenido de azufre y de aromáticos. Es bien conocido que la modificación del soporte puede cambiar la interacción con la fase activa y consecuentemente la actividad catalítica. Recientemente se ha mostrado gran interés por la titania como soporte, dada la mayor actividad que se obtiene para hidrodesulfurización (HDS) de tiofeno (Ramírez y col., 1989^[13]) atribuible a una mejor dispersión de la fase activa y al efecto de la interacción sulfuro de molibdeno- soporte (Ng y Gulari, 1985 ^[14]; Okamoto y col., 1989 ^[15]).

1.4. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es actualmente, uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados, presentes en mayor proporción en los crudos pesados y cuyos elementos u óxidos son definidos como tóxicos en términos ambientales. Los procesos de HDT se pueden subdividir en hidrodesaromatización (HDA), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesulfuración (HDS) dependiendo de los compuestos a saturar o elementos a remover ^[16].

El término HDT es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno (H_2). El caso particular del hidrotratamiento en la industria de refinación del petróleo, puede definirse como el contacto de una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas, bien para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de productos terminados o para convertir fracciones pesadas a otras más livianas.

Este proceso ha cobrado una nueva importancia en la actualidad, debido a que a partir de este proceso se cuenta con fracciones de petróleo con una menor cantidad de impurezas, como el azufre (S , S_2 , S_8), nitrógeno (N_2) y algunos metales como el vanadio (V) que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos.

Se trata normalmente de reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno gaseoso sobre mezclas de sustancias, generalmente complejas. A este proceso se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío y productos de desintegración. Al tratarse de reacciones industriales es habitual el uso de catalizadores, alta temperatura, o combinaciones de los mismos; los hidrocarburos reaccionan con hidrógeno dentro de un lecho catalítico y bajo condiciones moderadas de presión y temperatura. Con

ello, los átomos de azufre presentes en las moléculas de hidrocarburo se combinan con el H_2 para dar lugar al sulfuro de hidrógeno (H_2S). Este gas es tratado posteriormente en procesos de recuperación de azufre que lo transforman en azufre elemental. Ramírez y col. [17, 18-20] han llevado a cabo varios trabajos para estudiar la caracterización detallada de catalizadores para hidrotratamiento soportados en óxidos binarios de $TiO_2-Al_2O_3$ y trataron de explicar el rol de la incorporación de Ti en catalizadores Mo, CoMo, NiMo y NiW [21].

1.4.1. Finalidad del hidrotratamiento

El HDT tiene como objetivo eliminar impurezas que pueden ser venenos para los catalizadores en las siguientes etapas de refinación, tales como FCC o reformación. Las conversiones de las reacciones que se llevan a cabo en el HDT están próximas al 90%, siendo menores para las fracciones más pesadas, lo que causa que la vida media del catalizador también sea más corta para estas últimas [22].

1.5. Hidrodesulfuración

La HDS es un proceso catalítico donde se hace reaccionar hidrógeno con las moléculas que contienen azufre para remover este elemento y al mismo tiempo, saturar dichas moléculas para mejorar la calidad y estabilidad de la carga sin modificar significativamente su peso molecular promedio [21] que se aplica a crudos pesados, livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros. En cuanto a las condiciones de operación, la HDS comercial se lleva a cabo a las siguientes condiciones: temperatura de 300 a 425 °C y presión de 55 a 70 atm, los valores exactos dependen de las condiciones de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos deseado. Los reactores más utilizados son los de lecho fijo y la

alimentación puede realizarse tanto en fase vapor como en mezcla líquida y vapor (reactor trickle-bed). Los reactivos se alimentan por la parte superior del reactor y se mezclan con una corriente de H_2 y se hacen descender por el reactor, atravesando el lecho catalítico [21].

Para cumplir con las estrictas normas ambientales y los estándares de combustible limpio, se requiere que la refinería produzca diésel con bajo contenido de sulfato. El hidrotratamiento es la técnica más utilizada para reducir el nivel de azufre del diesel. Para el catalizador de hidrotratamiento de sulfuro de metal de transición soportado (TMS) basado en Mo o W y promovido por Ni o Co, se acepta ampliamente que tanto la dispersión de metal activo alto como la interacción metal-soporte débil pueden mejorar la actividad de hidrodesulfuración, porque el primero aumentará la proporción de sitios activos, y el último aumentará el grado de sulfuración de las especies activas para producir fases de tipo II más activas [23-25].

El nivel de HDS depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

La HDS de compuestos orgánicos como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [42] es generalmente llevada a cabo con sulfuros de molibdeno y tungsteno soportados en alúmina y promovidos con elementos del grupo VIII como cobalto o níquel (Kabe y col., 1994 [26]; Breysse y col., 2008 [27]).

En el proceso de HDS, la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador de hidrodesulfuración bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. En un proceso así, el objetivo es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento. En este proceso, el objetivo es convertir tanto como sea posible del contenido de azufre orgánico en hidrocarburos [28].

La eliminación catalítica del azufre en el petróleo (HDS) es un proceso importante utilizado en las refinerías en todo el mundo.

La necesidad de reducir el contenido de azufre en los combustibles ha dado lugar a un aumento de la investigación centrándose en los catalizadores para HDS. Los sulfuros de los metales de transición forman un grupo muy importante de materiales con propiedades interesantes. Weisser y Landa ^[44], Furimsky, Amberg ^[45], Grange ^[46] y Chianelli ^[47], estudiaron los sulfuros de metales de transición y encontraron que son muy útiles como catalizadores en la HDS.

1.5.1. Rutas de reacción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

Durante los últimos años se han realizado importantes progresos en el entendimiento fundamental y aplicaciones prácticas de los catalizadores para hidrotratamiento y de catalizadores para hidrodesulfuración basados en sulfuros de metales ^[29, 30-32].

La hidrodesulfuración de DBT y alquil-DBTs ocurre principalmente a través de dos rutas paralelas, como se muestra en la Figura 1. La primera ruta implica la desulfuración directa (DDS), produciendo bifenilo (BF) como producto principal, mientras la segunda ruta implica la hidrogenación (HYD) de uno de los anillos bencénicos del DBT, produciendo tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) en el primer paso, el cual es posteriormente desulfurizado a ciclohexílbenceno ^[33, 34]. Ha sido demostrado que la HDS de DBT sin sustituyentes alquilo ocurre preferentemente vía desulfuración directa (DDS), ya que los sustituyentes alquilo afectan la HDS de DBT en dos formas: **(i)** reducen su reactividad en HDS; y **(ii)** cambian la relación entre las velocidades de reacción de las dos rutas de reacción. La ruta de HID se vuelve dominante con la introducción de sustituyentes alquilo en las posiciones 4-y/o 6- en las moléculas de DBT ^[31, 32]. También se ha documentado que la saturación parcial de los anillos bencénicos cambia la configuración espacial de la molécula ^[35] ocasionando que el azufre estéricamente impedido sea más accesible para la adsorción en el sitio activo antes de la reacción.

Debido a la presencia de grupos alquilo en las posiciones 4- y 6- la ruta de DDS es inhibida severamente, mientras que la ruta de HID es afectada fuertemente por la presencia de estos grupos en el DBT. Se ha sugerido que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT no juegan un rol significativo en la reactividad a través de la ruta de HID, y la diferencia en reactividad entre el DBT y 4,6-DMDBT reside esencialmente en el efecto de promoción selectivo sobre la ruta de DDS ^[36].

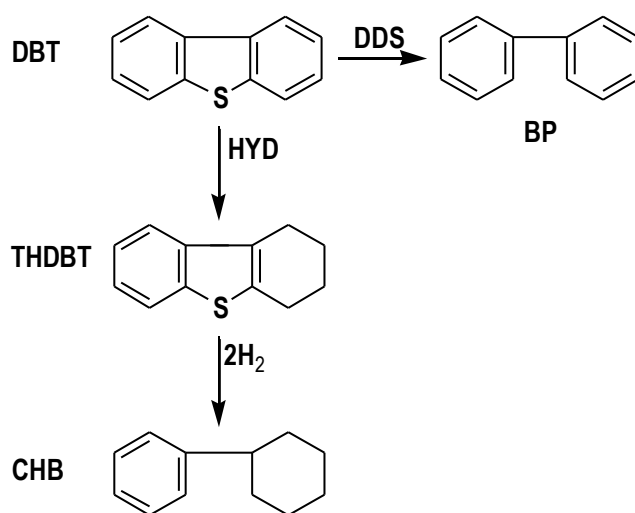


Figura 1. Esquema de reacción de HDS de DBT ^[37].

1.5.2. Importancia de la hidrodesulfuración

La reducción de las emisiones de dióxido de azufre resultantes del uso de esos combustibles en vehículos automotores, aeronaves, locomotoras de ferrocarril, barcos, plantas de petróleo, hornos de combustión de energía residencial e industrial, y otras formas de combustión de combustibles, como finalidad del proceso. Los procesos industriales de HDS incluyen instalaciones para la captura y eliminación del gas sulfuro de hidrógeno. En las refinerías de petróleo, el gas sulfuro de hidrógeno se convierte posteriormente en azufre elemental.

1.6. Desarrollo de nuevos catalizadores para HDS

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales $\text{Co(Ni)-Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación (Pinzón et al., 2005) ^[43]. La preferencia por de los metales de transición para ser aplicados en catalizadores para la HDS, está basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli (1981) ^[11], quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo (Pinzón et al., 2005) ^[43].

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores de Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina son utilizados convencionalmente en procesos de hidrotratamiento como la HDS del petróleo. Para lograr los requerimientos de producción de combustibles de transporte limpios, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que presenten mejores propiedades. Lo anterior se realiza simulando el proceso de HDS y realizando investigación a nivel laboratorio. En el caso de presentar propiedades atractivas para el proceso de HDS, los catalizadores pueden ser escalados y probados a nivel industrial.

En la bibliografía, podemos encontrar una gran variedad de nuevos catalizadores para HDS (másicos y soportados), en los cuales, se utilizan como metales base molibdeno y/o tungsteno, además de Ni, Co y algunos metales nobles como promotores. A continuación, se presentan algunos ejemplos de este tipo de materiales catalíticos.

En el caso de los catalizadores soportados, el uso de diferentes tipos de soportes es uno de los métodos más simples para preparar nuevos catalizadores. Las

propiedades de los soportes dependen en gran medida del método de preparación utilizado.

El soporte de alúmina tiene muchas ventajas y ha sido ampliamente estudiado en diferentes trabajos (Vrinat, M.L., 1983 ^[48]; Vrinat, et al., 1994 ^[49]; López Cordero y López Agudo, 2000 ^[50]; entre otros). Sin embargo, para desarrollar nuevos catalizadores es muy importante estudiar otros tipos de soportes.

Por esta razón, se han sintetizado diferentes óxidos mixtos de TiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) con el objetivo de mejorar las propiedades de este soporte (Wei, et al., 1998 ^[51])

Un interesante intento por mejorar la actividad de los catalizadores de $\text{Co(Ni) Mo/Al}_2\text{O}_3$ ha sido desarrollado agregando tungsteno como segundo promotor. En estos trabajos se concluye que, al adicionar tungsteno en pequeñas cantidades, la actividad catalítica se ve incrementada en este tipo de materiales (Vakros y Kordulis, 2001 ^[52]). La investigación y desarrollo de nuevos catalizadores másicos ha estado generalmente enfocada en la búsqueda de métodos de síntesis y componentes que produzcan mejores fases activas.

1.7. Métodos de preparación de catalizadores

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. A veces se mezclan el portador y el catalizador en estado polvo y después se le da a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del portador, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos, como son:

- ❖ Impregnación
- ❖ Precipitación
- ❖ Mezclado
- ❖ Sulfhidración
- ❖ Pulverización

1.8. Método Sol-gel

Uno de los métodos más comunes para la síntesis de soportes catalíticos es el método de sol-gel. El método consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de alguna sal metálica en medio alcohólica o acuosa. Seguido de una hidrólisis controlada para desarrollar un gel, sin llegar a la precipitación. Posteriormente el gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel, o a condiciones críticas del solvente, por lo general bajo vacío, para dar lugar a la formación de un aerogel. Sin duda el paso de mayor importancia en el proceso es la hidrólisis, puede representarse por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, que son catalizadas por ácidos ó bases. Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles al pH de reacción, temperatura de gelación, tiempo de reacción, la naturaleza del solvente y al orden de adición de los reactivos. La gelación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se ayuda a la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retrasando la condensación.

En el proceso sol-gel se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interaccionan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals. El solvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel ^[53].

1.9. Síntesis asistida por microondas.

Una de las ventajas de utilizar la síntesis vía microondas, deriva del fenómeno de "gradiente invertido de temperatura", con el cual el calentamiento de la mezcla reaccionante se lleva a cabo del centro de la solución hacia las paredes del recipiente que la contiene. Dicho fenómeno es generado por la interacción de la componente eléctrica de las microondas con la materia de la mezcla reaccionante mediante dos mecanismos; uno de ellos es la "rotación dipolar", en donde las moléculas con una estructura dipolar (p. ej. agua) tratan de alinearse con el campo fluctuante de las microondas lo que provoca movimiento y fricción molecular

elevando la temperatura del sistema y el otro es la "conductancia iónica" que, oscilando los constituyentes iónicos, colisionan entre moléculas y átomos, generando movimiento, fricción y por tanto calor. El calentamiento interno eficiente, como consecuencia de la irradiación directa de la energía de microondas con las moléculas (solventes, reactivos y catalizadores) permite disminuir los tiempos de síntesis, obtener mayores rendimientos y materiales con propiedades específicas [54-56].

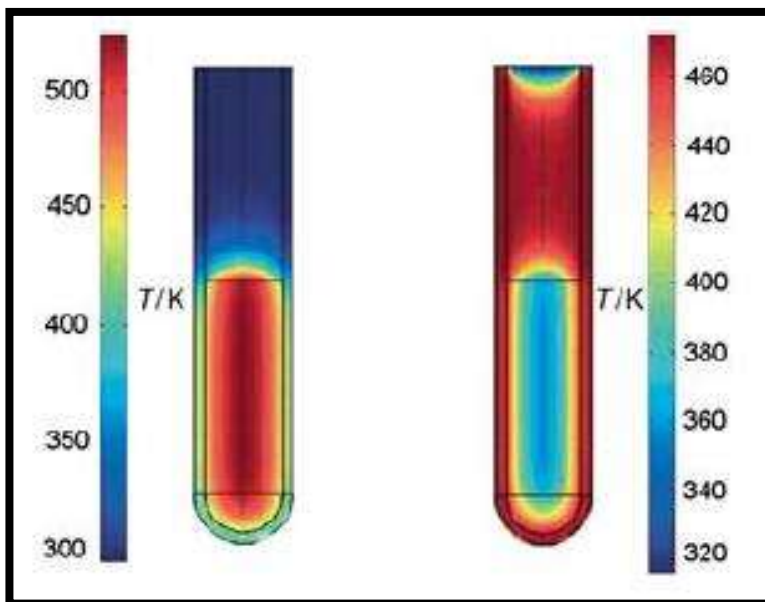


Figura 2. Efecto del gradiente invertido de temperatura.

2. JUSTIFICACIÓN

Debido a la creciente preocupación respecto a que el petróleo es un recurso no renovable, es muy importante tratar de aprovecharlo lo más eficazmente posible, y al mismo tiempo limitar su impacto ambiental, mediante la reducción de los niveles de azufre en los combustibles. Los procesos de hidrotratamiento y en particular la hidrodeshulfuración, han tenido un interés ambiental considerable en los últimos años, en especial los procesos de ULDS (Ultra Low Diesel Sulfur), debido a que la legislación para emisiones gaseosas es ahora más estricta. La importancia de los procesos de hidrotratamiento en las refinerías, para reducir los contenidos de azufre y cumplir con las regulaciones ambientales internacionales, se estudia de forma tangencial. Por tal motivo es necesario el desarrollo de catalizadores con mejores propiedades texturales, superficiales y estructurales, las cuales les permitan exhibir mejores rendimientos en la reacción de hidrodeshulfuración.

2.1.OBJETIVOS

2.1.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar catalizadores de CoMoW soportados en óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, utilizando el método hidrotérmico asistido por microondas y estudiar su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

2.1.1.1. Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de las condiciones del método hidrotérmico asistido por microondas en las propiedades texturales, estructurales, superficiales y morfológicas de catalizadores a base de sulfuro de CoMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti.
- Estudiar las características y propiedades de los soportes y catalizadores por las técnicas de difracción de rayos x (DRX), fisisorción de N_2 (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).
- Evaluar los materiales en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y encontrar una relación con sus propiedades fisicoquímicas.

2.2.HIPÓTESIS

La síntesis de catalizadores a base de sulfuros de CoMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti utilizando el método hidrotérmico asistido por microondas permitirá obtener catalizadores con propiedades fisicoquímicas tales que permitan una mayor remoción de azufre en la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno comparados con un catalizador comercial.

3. METODOLOGÍA

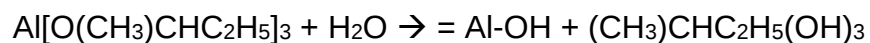
La metodología planteada para el desarrollo del presente proyecto fue la siguiente:

1. Síntesis del soporte de óxido mixto de Al-Ti (80-20 % en peso) por el método de sol-gel.
2. Caracterización del soporte de óxido mixto.
3. Síntesis de los catalizadores de CoMoW soportados en el óxido mixto de Al-Ti utilizando el método hidrotérmico asistido por microondas, utilizando diferentes tiempos de síntesis.
4. Caracterización de los catalizadores de CoMoW/Al-Ti mediante diferentes técnicas analíticas.
5. Evaluación catalítica de los catalizadores de CoMoW/Al-Ti en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

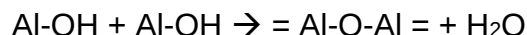
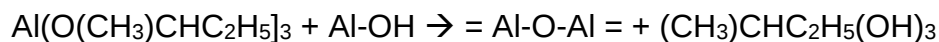
3.1. Preparación del soporte

Los soportes a base de óxidos mixtos de Al-Ti fueron sintetizados por el método sol-gel. En una síntesis típica se agregaron 150 ml de isopropanol en un vaso de precipitados calentando hasta llegar a 60°C con agitación constante. Una vez alcanzada esta temperatura, se añaden en relación a los precursores utilizados, 16.62 ml de trisec-butóxido de aluminio ($\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CH C}_2\text{H}_5]_3$) y 3.56 ml de butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$), y la solución permaneció a estas condiciones (temperatura y agitación) durante 1 hora. Posteriormente la solución se enfrió hasta llegar a 3°C. En otro vaso de precipitados, se preparó una solución de hidrólisis utilizando agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado a relación 13:8.5:5.5:0.5 (ml) respectivamente. Esta solución fue adicionada por goteo manteniendo temperatura y agitación constante, hasta la formación del gel. Durante la adición de la solución de hidrólisis ocurren reacciones de hidrólisis y condensación, estas reacciones se representan de la siguiente manera:

Hidrólisis

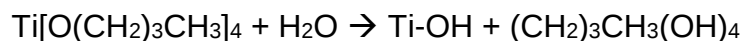


Condensación

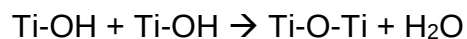
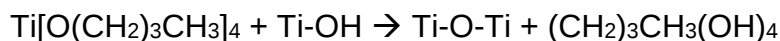


De la misma manera para el butóxido de titanio IV:

Hidrólisis



Condensación



Una vez formado el gel, la agitación se suspendió, y este fue colocado en un congelador para ser envejecido por 24 horas a temperatura aproximada de -3°C, en esta etapa siguen ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación.

Pasado el tiempo de envejecimiento, el gel fue retirado y secado a temperatura ambiente, exponiendo el material en un vidrio de reloj para permitir la evaporación tanto del solvente y agua, obteniendo como productos sólidos (xerogeles).

Posteriormente, el material seco fue calcinado a 500°C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo flujo de aire de 30 ml/min, este tratamiento es con la finalidad de obtener un óxido mixto, remover materia o residuos que quedaron durante la preparación final, además de darle estabilidad al soporte. Con la finalidad de darle uniformidad al tamaño de partícula, el soporte obtenido fue tamizado en mallas número 25-40mm.



Figura 3. Solución sol-gel.



Figura 4. Soporte tamizado.

3.2. Punto isoelectrico

El punto isoelectrico se define como el pH en el cual el número de cargas positivas se iguala al número de cargas negativas que aportan los grupos ionizables de una molécula. En el punto isoelectrico la carga neta de la molécula es cero (0).

➤ Procedimiento:

En un vaso de precipitados, con agitación constante, añadimos 150 ml de agua con 0.01118 gr de cloruro de potasio (KCl) 0.001M al cual le agregamos ácido clorhídrico (HCl) hasta obtener una solución con pH de 3.5, se repitió el mismo procedimiento para obtener pH de 4 y 5. Posteriormente, a la misma solución de agua y KCl, añadimos hidróxido de sodio (NaOH) para obtener pH de 6 y 7. Para todos los pH ácidos se utilizó HCl 0.1M y para los pH básicos se utilizó NaOH 0.1M.

El volumen añadido a cada solución fue de:

pH	Volumen (microlitros)
3.5	0.18
4	0.13
5	0.08
6	0.03
7	0.16

Teniendo preparadas cada una de las soluciones, 20 ml de ellas se filtraron por un micro filtro de .40 μm .

Una vez filtradas las soluciones, fueron etiquetadas y guardadas a temperatura ambiente para ser utilizadas posteriormente.

Después de esto, se pesaron 0.02 gr de nuestro soporte, al que se le agregaron las soluciones salinas de pH 3.5 hasta 7 en una celda, para ser analizadas una por una en el equipo Nanobrook 90 plus Zeta Particle Size & Zeta Potencial Analyzer, de la marca Brookhaven Instruments.



Figura 5. Equipo de cálculo de Potencial z.

Una vez obtenidos los resultados del equipo tomamos los datos adecuados para poder realizar una gráfica para encontrar el punto isoeléctrico, los cuales se muestran a continuación:

pH	PZ
3.5	-114.9444199
4	20.33511353
5	17.53930283
6	16.58974266
7	22.57801628

Tabla III. Datos obtenidos del análisis de muestra.

Con los que obtenemos:

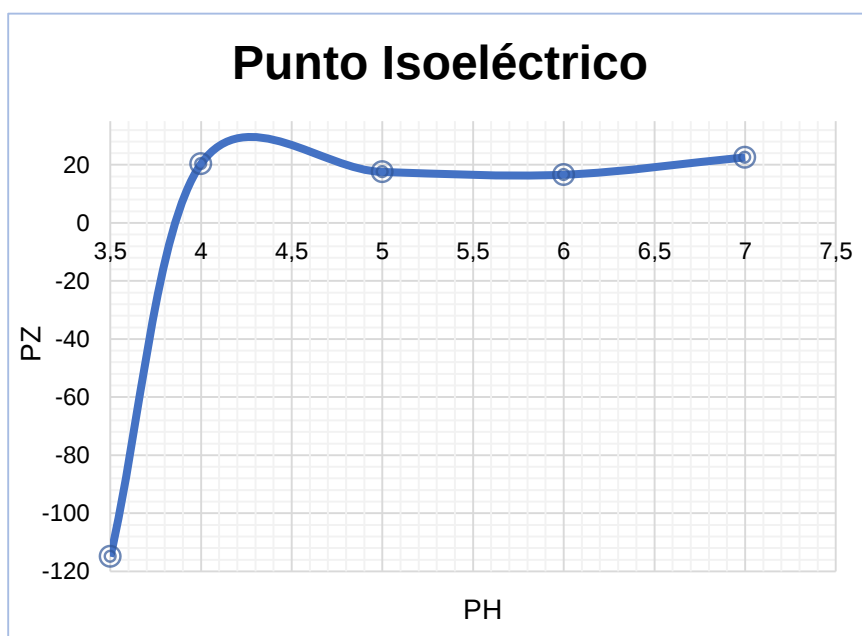


Figura 6. Gráfica de resultados de punto isoelectrico.

3.3. Síntesis del catalizador por el método de microondas

Los catalizadores trimetálicos fueron sintetizados por el método de microondas con una relación atómica $\text{Co}/[\text{Co}+(\text{Mo}+\text{W})]=0.5$; y una relación molar de Mo:W 1:1. Las sales utilizadas fueron heptamolibdato de amonio (HMA), metatungstato de amonio (MTA) y nitrato de cobalto hexahidratado.

Tomamos una muestra (a) de 0.1368gr de HMA, 0.2365gr de MTA, 0.58208gr de nitrato de cobalto hexahidratado y 0.6gr de soporte disueltos en 16 ml de agua desionizada, la cual se introdujo en un vial de 30 ml al microondas Microwave Synthesis Reactor de la marca Anton Parr, obteniendo una solución de color rosa.

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

- ✓ Temperatura = 120°C
- ✓ Sin agitación
- ✓ Rampa de calentamiento: 2°C/min
- ✓ Tiempo = 10 minutos

Concluido el tiempo de reacción, se retiró el vial del equipo, y la solución resultante se guardó en un frasco color ámbar, para posteriormente ser lavada.

Transcurridas 24 horas, se filtró la solución y se realizó únicamente un lavado dejándose secar a temperatura ambiente.

Después del lavado se esperó a que secara a temperatura ambiente, para su calcinación por cualquier rastro de agua que pudiera quedar para proceder a la activación de los catalizadores.

Más tarde, se metió a la mufla por 12 horas a 500°C, para eliminar el resto de humedad en el catalizador. Se pesó y quedó listo para la activación.



Figura 7. Equipo de Microondas utilizado para la síntesis.

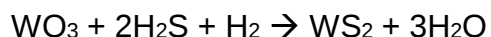
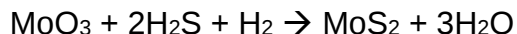
Tomamos otra muestra (b) con la cual realizamos el mismo procedimiento que la muestra (a) a diferencia de que modificamos el tiempo, por lo que las condiciones de operación del equipo fueron:

- ✓ Temperatura = 120°C
- ✓ Sin agitación
- ✓ Rampa de calentamiento: 2°C/min
- ✓ Tiempo = 15 minutos

Concluido el tiempo de reacción, se retiró el vial del equipo, y la solución resultante se guardó en un frasco color ámbar, para seguir el mismo procedimiento de la muestra (a).

3.4. Activación del material

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción de HDS de DBT, deben ser sulfurados para dar lugar a la formación de las especies activas que son los sulfuros metálicos. Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo^{VI} a Mo^{IV} , y de W^{VI} a W^{IV} de acuerdo a las reacciones siguientes:



La sulfuración se llevó a cabo en un horno tubular en el cual añadimos en un tubo de vidrio, aproximadamente 0.7 gr de la muestra obtenida después de la síntesis en el reactor de microondas. Antes de comenzar con la activación se analizaron los flujos de hidrógeno y ácido sulfhídrico los cuales permanecieron constantes por 2 horas y 35 minutos hasta llegar a una temperatura de 400°C durante 4 horas, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

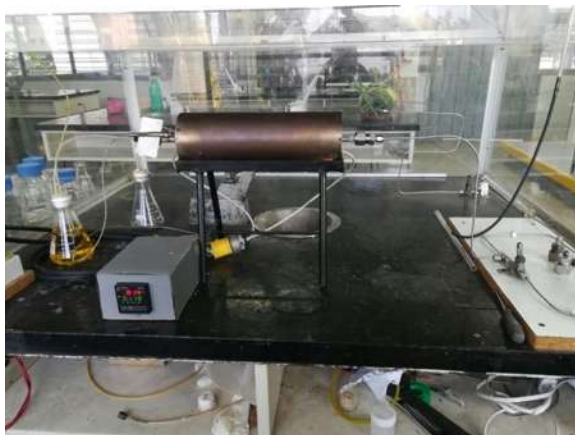


Figura 8. Horno tubular.

3.5. Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDS del DBT

La prueba de actividad fue realizada en la reacción HDS del DBT, la cual se llevó a cabo en un reactor de tipo BATCH, en el cual se colocaron 0.5gr del catalizador adicionando una mezcla reactiva de 2.7gr de DBT en 75ml de decalina. El sistema

fue presurizado con H_2 , calentando a $350^\circ C$ con una velocidad de 400 rpm. Alcanzadas las condiciones, el tiempo de reacción fue de 5 horas, tomando muestras cada 30 minutos las cuales fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, modelo 4890 marca Hewlett Packard.



Figura 9. Reactor BATCH.

Los principales productos obtenidos de esta reacción fueron: el bifenilo (BF), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexílbenceno (CHB).

3.5.1. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte.

Se tomaron las muestras líquidas obtenidas cada 30 minutos y fueron inyectadas en el cromatógrafo para posteriormente conocer el valor del área bajo la curva y poder calcular los rendimientos de actividad catalítica.



Figura 10. Cromatógrafo de gases.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En muchos casos no solo la composición química es un factor determinante de la actividad de un catalizador, las características físicas también son determinantes y es importante analizar los materiales y estudiar dichas propiedades. Por tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del mismo. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades del mismo.

4.1. Fisisorción de N₂ (BET)

La caracterización mediante fisisorción de N₂ permite determinar las propiedades texturales, como son el área superficial, diámetro de poro y forma del poro, presentes en los materiales sintetizados. El método BET se lleva a cabo adsorbiendo una molécula como el N₂, sobre el sólido recién activado con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente) [57].

La isoterma es la relación que existe entre la presión parcial del adsorbato y la cantidad del mismo que se adsorbe en el sólido. Se realiza a temperatura constante, ya que la adsorción depende fuertemente de esta variable.

4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto su fase química ^[21]. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio, el haz incide en diferentes direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. El difractograma que se obtiene es característico de cada sustancia, por lo que esta puede ser identificada comparándola con un archivo de patrones conocidos. Se utilizan patrones de difracción para identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas ^[6].

4.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para examinar la morfología, así como las superficie y topografía de los materiales. En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente se realiza un barrido de la muestra con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen digital ^[58]. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

4.4. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La técnica EDS se usa para identificar y cuantificar la composición elemental en la superficie de un material. El análisis químico de los materiales sintetizados se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), la cual es una técnica que se utiliza en conjunto con la microscopía electrónica de barrido.

5. RESULTADOS

5.1. Punto isoeléctrico

pH	PZ
3.5	-114.9444199
4	20.33511353
5	17.53930283
6	16.58974266
7	22.57801628

Tabla IV. Valores obtenidos en el equipo para graficar pH vs PZ.

En la figura 11 se presenta una gráfica la cual muestra el punto isoeléctrico del soporte Al-Ti antes de la impregnación de los metales.

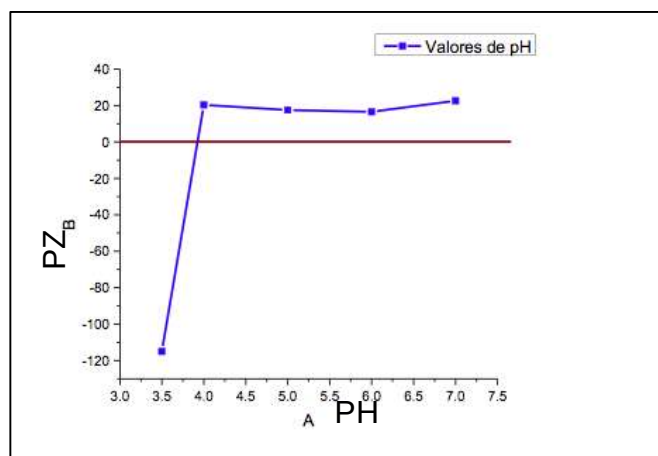


Figura 11. Gráfica de resultados de punto isoeléctrico.

En donde podemos observar que nuestro punto isoeléctrico está entre 3.8 y 3.9.

5.2. Fisisorción de N₂ (BET)

En la Tabla V se muestran los resultados obtenidos de las áreas superficiales tanto del soporte como de los catalizadores antes de la reacción de HDS del DBT. Se puede observar que el área superficial del Cat-10 es menor con respecto al Cat-15. El área disminuye en el catalizador debido a la incorporación de las fases activas en el interior de los poros del soporte. En el caso del Cat-10 se observa un mayor decremento del valor de área superficial debido a la formación de una mayor cantidad de “cúmulos” de fases de sulfuros de MoW y Co que bloquean los poros y disminuyen el área superficial. A menor tiempo de síntesis (10 minutos) se da lugar a la formación y crecimiento de las fases activas.

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)
Soporte	324.761
CoMoW (10 min)	252.854
CoMoW (15 min)	324.257

Tabla V. Resultados de área superficial.

En la Tabla VI se muestran los resultados obtenidos del diámetro de poro y volumen de poro tanto del soporte como de los catalizadores antes de la reacción de HDS del DBT. Se puede observar que el diámetro de poro de la serie de los catalizadores promovidos por cobalto disminuye respecto al tiempo de síntesis, conforme aumenta el tiempo, el diámetro será menor.

Dado el diámetro de poro de los catalizadores, encontrándose en el intervalo de 5 a 6nm y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, tenemos un material mesoporoso (2-50nm).

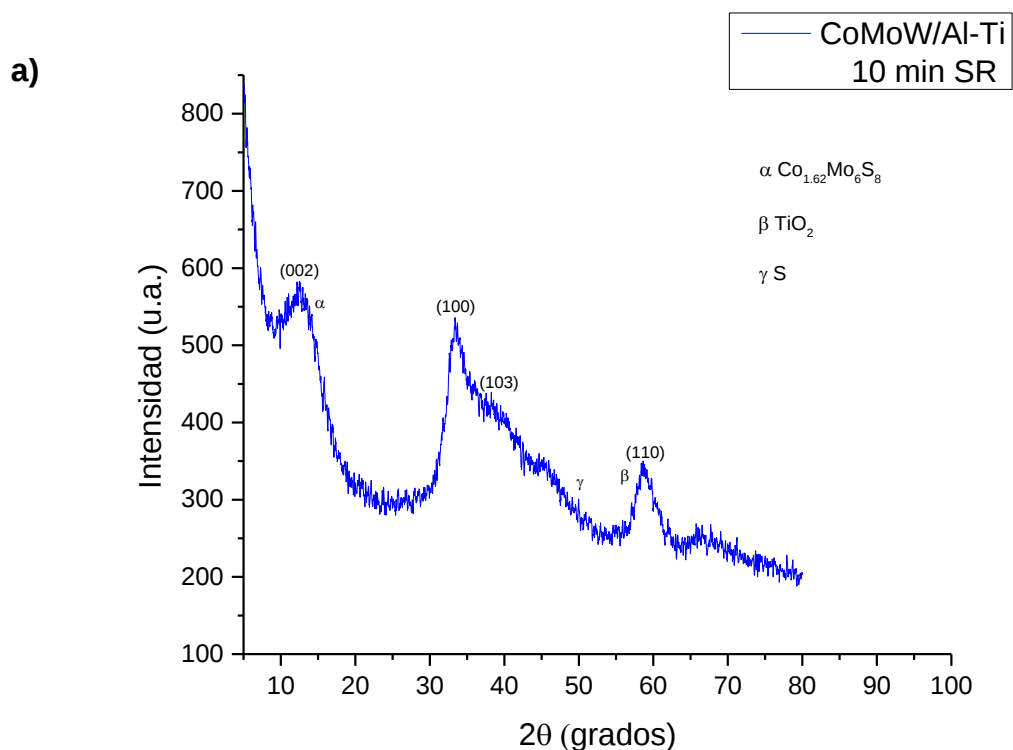
Por otro lado, de acuerdo al volumen de poro, podemos observar que, respecto a nuestro soporte, nuestro catalizador sintetizado a 10 minutos posee una mayor capacidad para incorporar las moléculas.

CATALIZADOR	DIÁMETRO DE PORO (nm)	VOLUMEN DE PORO cc/g
Soporte	6.579	0.777
CoMoW (10 min)	5.698	2.36
CoMoW (15 min)	5.677	0.715

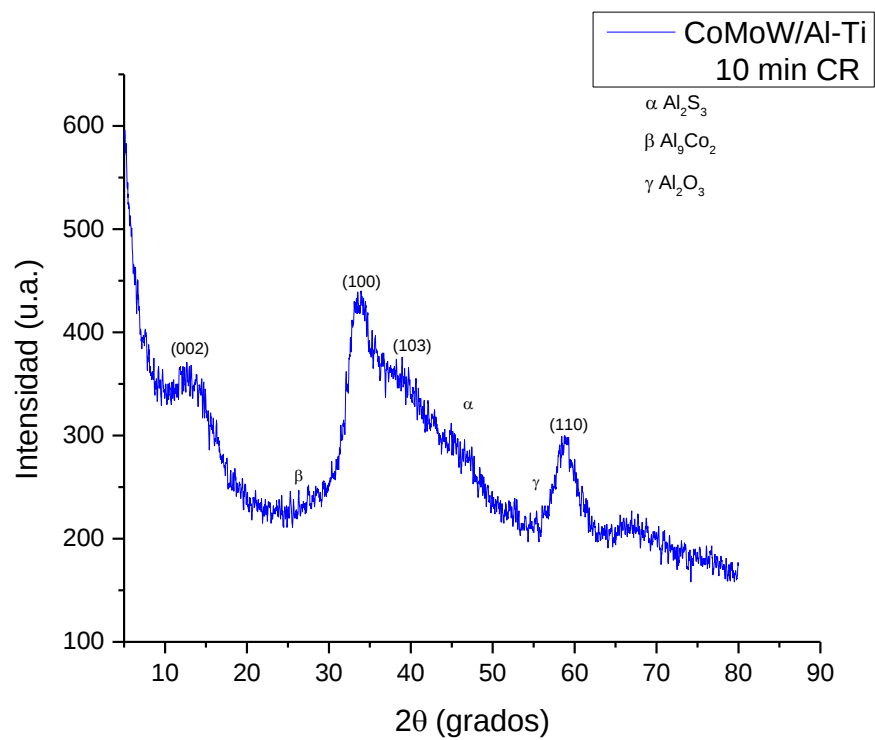
Tabla VI. Resultados de diámetro y volumen de poro.

5.3. Difracción de rayos X (DRX)

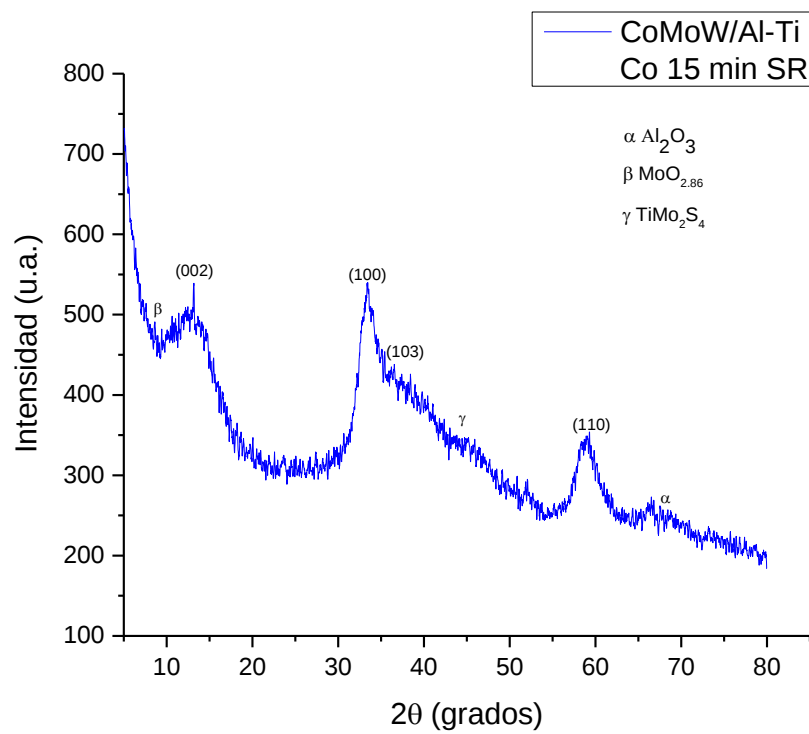
En la Figura 12, se presentan la difracción de rayos X para las series de catalizadores sintetizados en donde podemos observar en **a)** difractograma de Cobalto a 10 minutos sin reacción, en **b)** difractograma de Cobalto a 10 minutos con reacción, en **c)** difractograma de Cobalto a 15 minutos sin reacción y en **d)** difractograma de Cobalto a 15 minutos con reacción.



b)



c)



d)

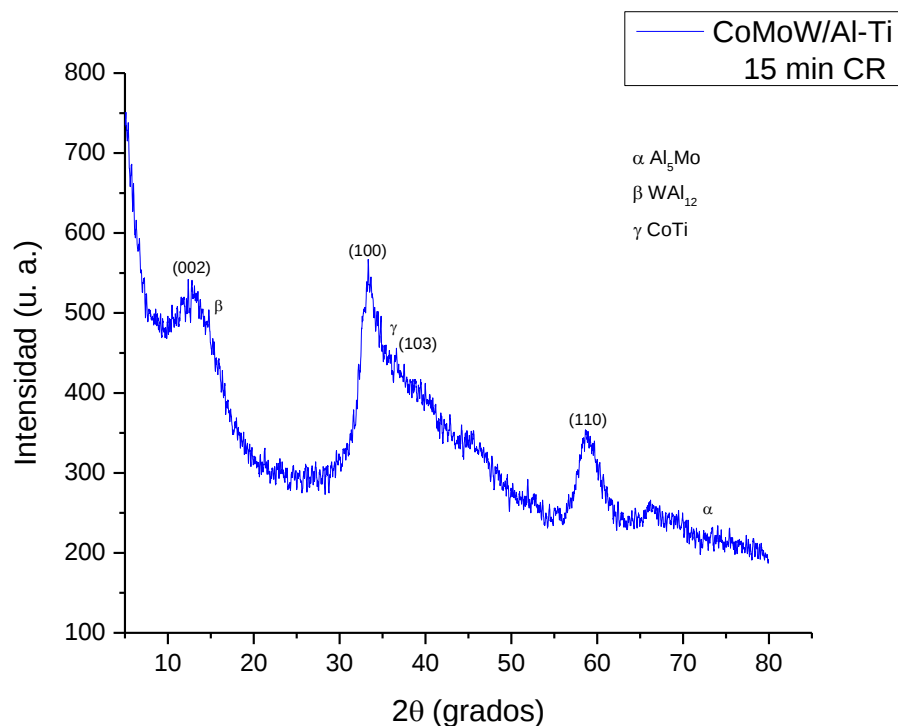


Figura 12. Patrones de Difracción de rayos X de los catalizadores CoMoW/Al-Ti.

En los difractogramas **a)** y **c)** se pueden observar los planos típicos (002), (100), (103), (110), correspondientes a estructuras cristalinas representativas de los planos de MoS₂ y WS₂ las cuales son pobremente cristalinas.

Adicionalmente se observa la presencia de óxidos de molibdeno y alúmina. El catalizador sintetizado a 10 minutos presenta un mayor apilamiento en el plano (002) y fases como sulfuros de cobalto y molibdeno.

En los difractogramas **b)** y **d)** podemos observar un mayor apilamiento en el plano (002) de la muestra sintetizada a 15 minutos con respecto a la de 10 minutos.

5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 13 se presentan las micrografías del soporte Al₂O₃-TiO₂. Podemos observar la presencia de partículas con ligeros cambios de morfología, así como algunas de tamaño diferente y partículas aglomeradas.

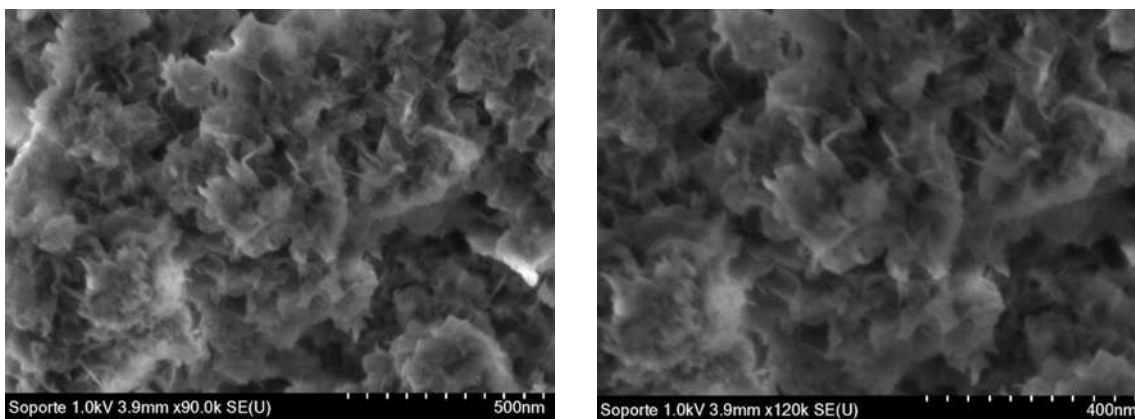
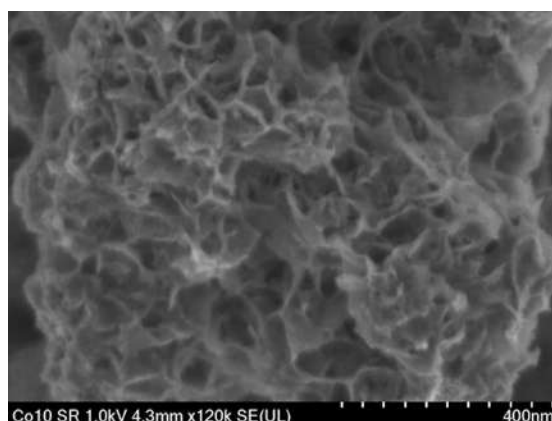
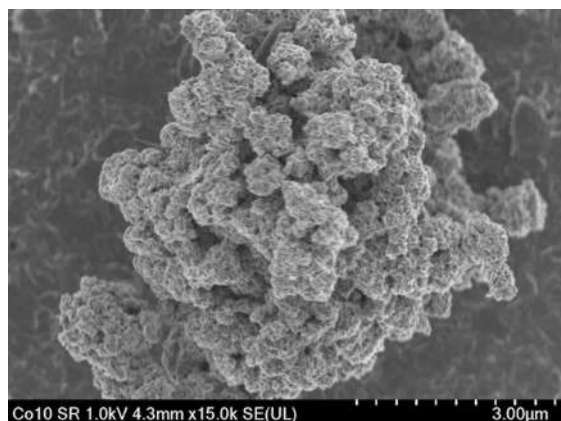


Figura 13. Micrografía del soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

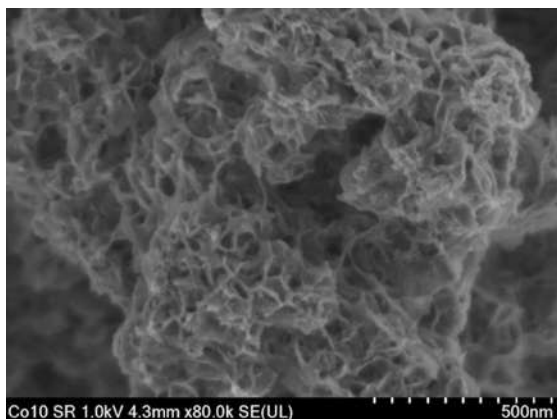
En la figura 14 **(a-d)** se presentan las micrografías del Cat-10, en donde podemos observar que la morfología se mantiene similar después de la impregnación de los metales. Se sigue presentando aglomeración de las partículas de diferentes tamaño y forma.

a) Con reacción

b) Con reacción



c) Sin reacción



d) Sin reacción

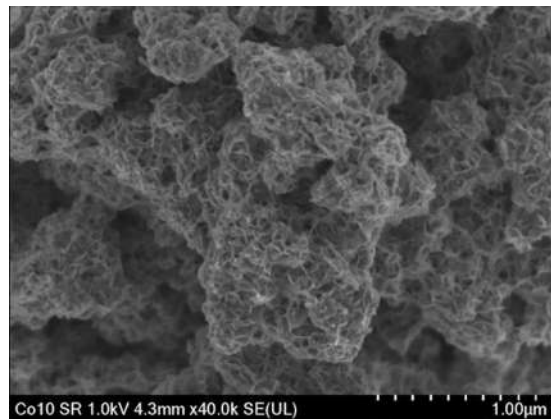


Figura 14. Micrografía del catalizador CoMoW/Al-Ti sintetizado a 10 minutos (a, b) después y (c, d) antes de la reacción de DBT.

5.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La composición química de esta serie de materiales se analizó mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En la figura 15 se presenta la composición elemental del catalizador sintetizado CoMoW/Al-Ti antes de la HDS de la molécula del DBT donde podemos observar la presencia de todos los elementos debidos.

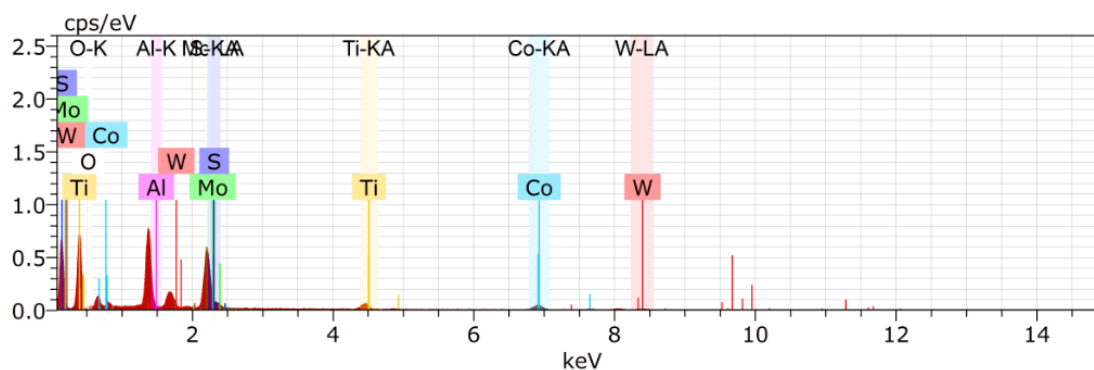


Figura 15. EDS del material, 10 minutos sin reacción de DBT.

A continuación, se presenta la figura 16 mostrando la zona del análisis de nuestro EDS.

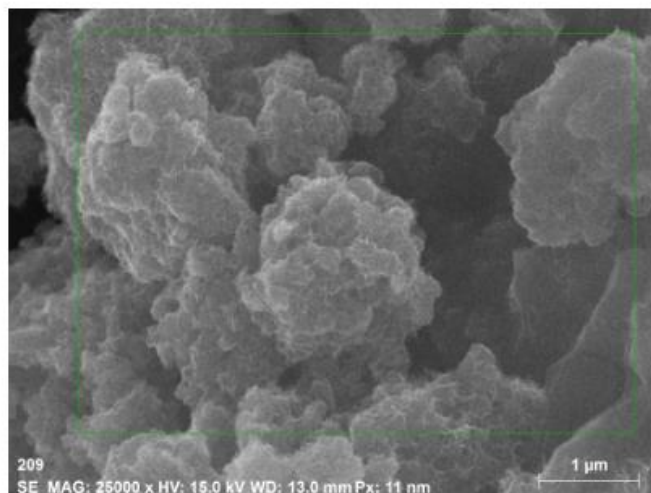
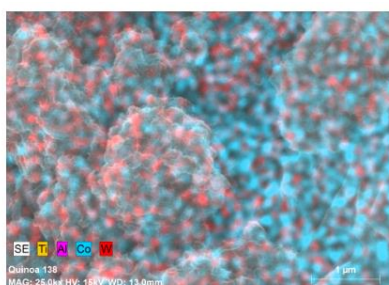
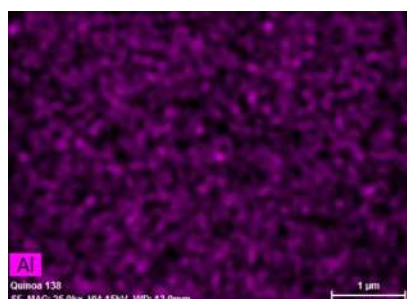


Figura 16. EDS del catalizador CoMoW/Al-Ti, 10 minutos sin reacción de DBT.

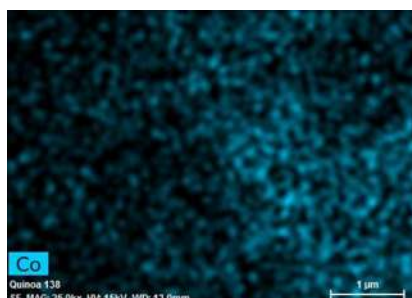
a)



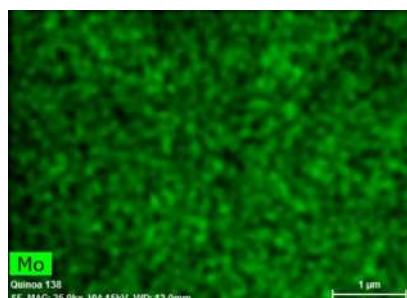
b)



c)



d)



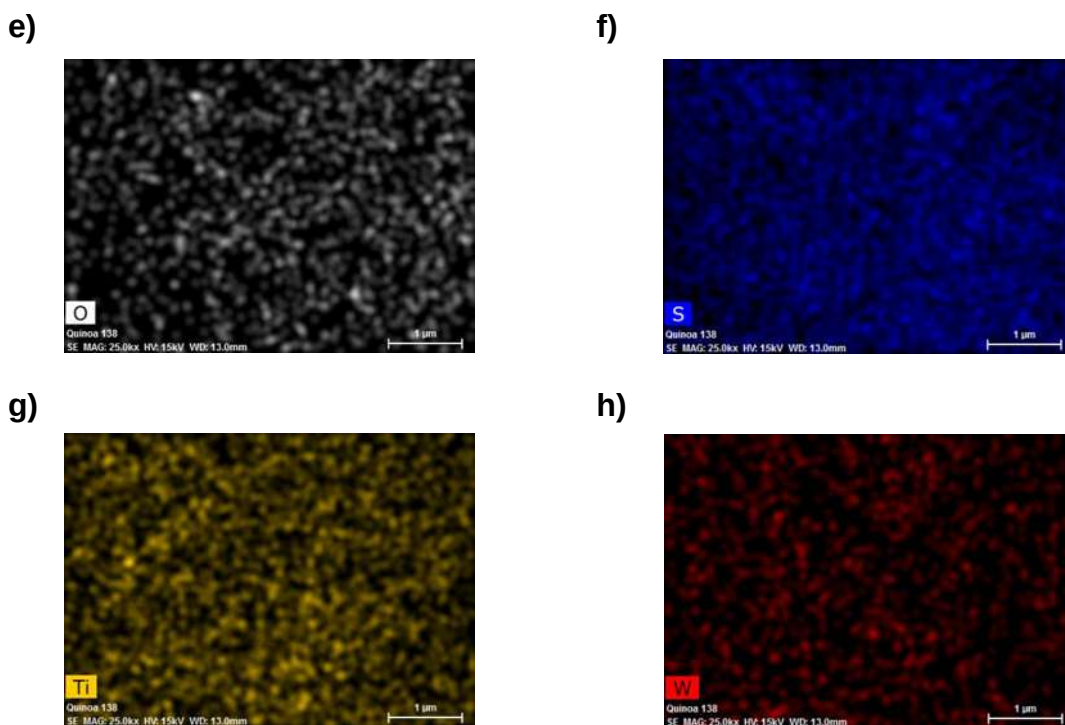


Figura 17. Espectros de compuestos, **a)** Todos los elementos, **b)** Aluminio, **c)** Cobalto, **d)** Molibdeno, **e)** Oxígeno, **f)** Azufre, **g)** Titanio, **h)** Tungsteno. (Sin reacción).

Con estos espectros podemos comprobar que realmente están presentes todos los elementos involucrados en este proyecto.

En la figura 18 podemos observar el perfil del Cat-10 después de llevarse a cabo la reacción del DBT, donde se comprueba que están presentes todos los elementos debidos.

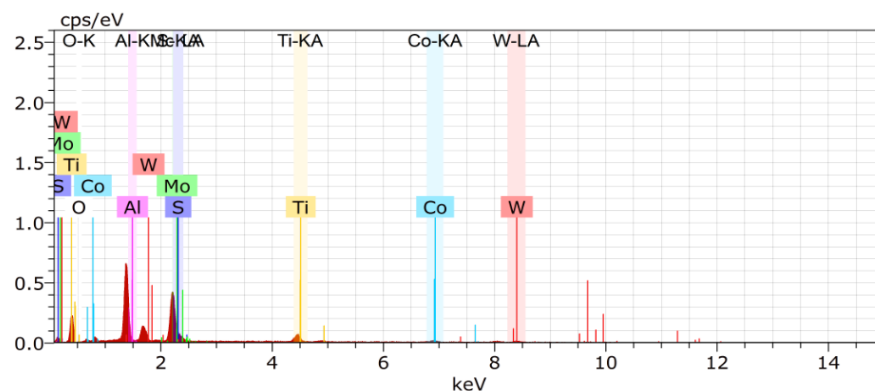


Figura 18. EDS del material a 10 minutos con reacción de DBT.

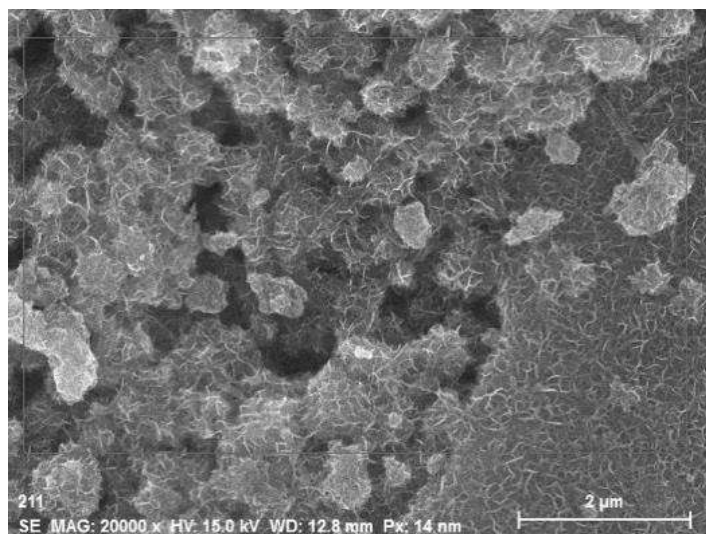
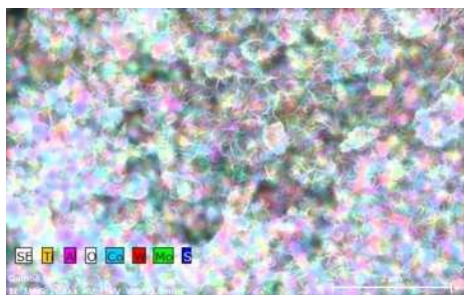
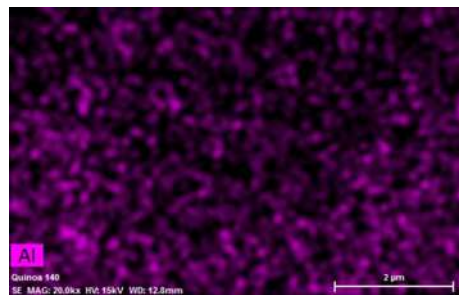


Figura 19. EDS del catalizador CoMoW/Al-Ti, 10 minutos con reacción de DBT.

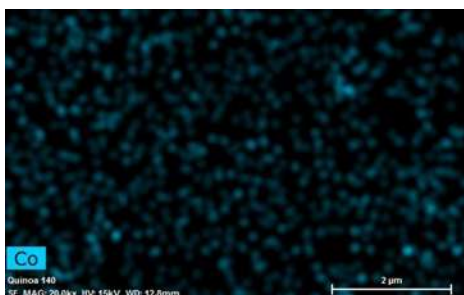
a)



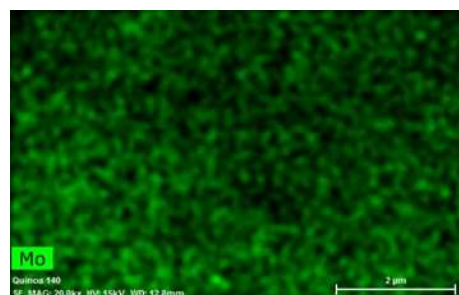
b)



c)



d)



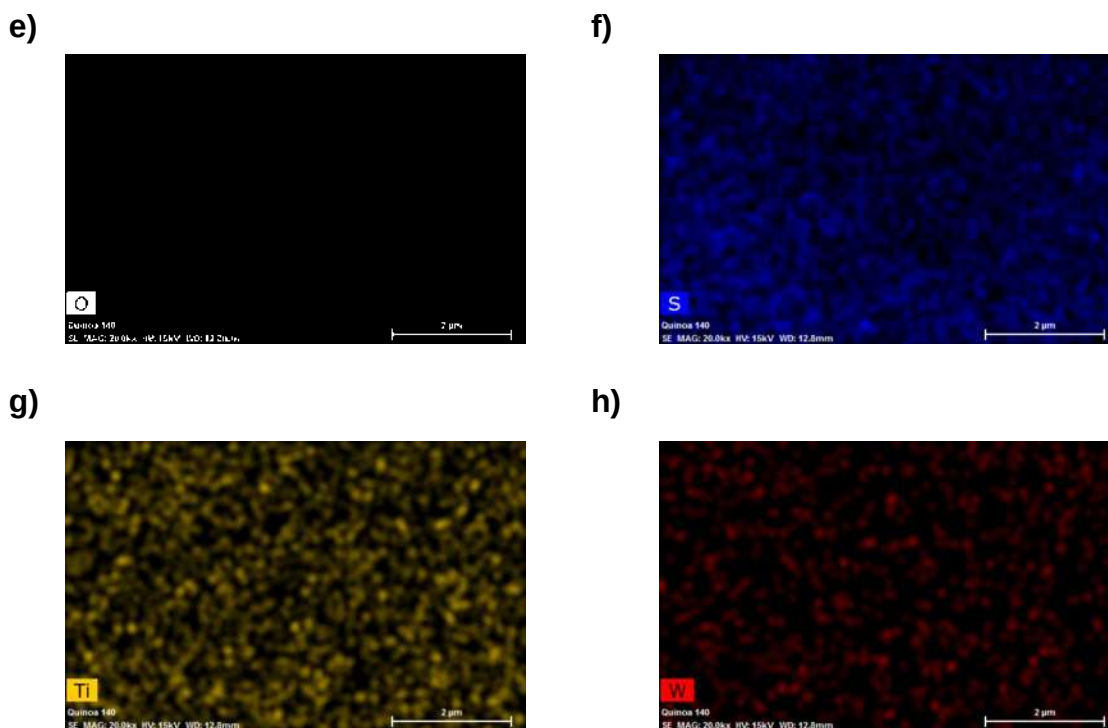


Figura 20. Espectros de compuestos, **a)** Todos los compuestos, **b)** Aluminio, **c)** Cobalto, **d)** Molibdeno, **e)** Oxígeno, **f)** Azufre, **g)** Titanio, **h)** Tungsteno. (Con reacción).

En estos espectros de los compuestos después de que ha habido reacción, no se nota un cambio considerable en cuanto al agrupamiento o separación de las partículas.

5.6. Evaluación catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

A continuación, se presenta la tabla VIII en donde observamos la actividad catalítica y el % de conversión de DBT a 5 horas de reacción para los catalizadores sintetizados a 10 y 15 minutos respectivamente.

Catalizador	k (mol/gs)	% conversión de DBT	HID/DSD	Tiempo (min)
CoMoW/Al-Ti	3.781E-07	62.3	0.317828906	10
CoMoW/Al-Ti	3.781E-07	45.53	0.309702097	15
Catalizador comercial	1.08E-06	53.5	0.53	-----

Tabla VII. Constante de velocidad de reacción específica (k) y % de conversión de DBT de catalizadores a 10 y 15 minutos.

En los catalizadores es evidente una relación entre el área superficial y la actividad de estos catalizadores en la HDS de DBT. Podemos observar que el catalizador sintetizado a 10 minutos presenta tanto mayor área superficial, como actividad catalítica.

Como ya mencionamos, la HDS de DBT produce principalmente dos productos de reacción: Bifenilo (BF) a través de la ruta de desulfuración directa (DDS) y el ciclohexilbenceno (CHB) a través de la ruta de hidrogenación (HID), ambas rutas de reacción son paralelas y competitivas ^[36], la selectividad se calculó con la siguiente ecuación:

$$\frac{HID}{DSD} = \frac{(THDBT) + (CHB)}{(BF)}$$

Por lo que, de acuerdo a la bibliografía, y con un valor de HID/DSD = 0.3178 se ve favorecida la ruta de Desulfuración directa (DSD).

6. CONCLUSIONES

- La evaluación catalítica de la HDS de DBT utilizando el Cat-10 presenta una conversión $HID/DSD=0.3178$ lo cual nos indica que se lleva a cabo primeramente la ruptura de los enlaces C-S en la molécula de DBT en el seno de la reacción, obteniendo como producto principal al bifenilo, de igual manera el Cat-15 presenta preferencia por la vía de DSD durante la HDS.
- La dispersión de los metales en el catalizador se observa uniformemente distribuida, lo cual se corroboró en base a los mapeos obtenidos, de igual manera se confirmó la composición química de nuestro material por EDS, de esta manera podemos deducir que las fases activas de nuestro catalizador están dispersas de manera uniforme en el soporte utilizado.
- Los catalizadores obtenidos a base de sulfuros de CoMoW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti utilizando el MHM, presentaron características de textura, morfología y área superficial adecuadas en la reacción de HDS de DBT. Se observó una mayor actividad catalítica en la HDS de DBT del catalizador sintetizado a 10 minutos (% Conversión de DBT = 62.3) comparada con la observada en un catalizador comercial evaluado a condiciones similares (% Conversión de DBT = 53.57). Por lo anterior se puede mencionar que la hipótesis fue confirmada.

7. REFERENCIAS

- [1] Contaminación atmosférica. Ernesto Martínez Ataz y Yolanda Díaz de Mera Morales. Universidad de Castilla-La Mancha. 2004 ISBN8484273245, 9788484273240 página 13.
- [2] Introducción a la química ambiental. Stanley E. Manahan. Traducido por Ivette Mora Leyva. Editor Reverte, 2007. ISBN 84-291-7907-0 página 402.
- [3] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W. 1999. Introduction to Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering. Kodansha and WILEY-VCH. Tokyo, 4-16, 36-37, 350-352.
- [4] www.biodisol.com/cambio-climatico/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/
- [5] www.vix.com/es/btg/curiosidades/4462/caracteristicas-del-azufre
- [6] Holanda, C. 2010. Síntesis de catalizadores trimetálicos (M-W-Mo[M= Ni o Co]) nanoestructurados soportados en un óxido mixto Al-Ti. Tesis de Licenciatura. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia Michoacán.
- [7] Fogler HS. 2008. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 4ta edición ed. México: Pearson Educación.
- [8] Breysse, M., Cedeño, L., Harle, V., Ramírez, J., Ruiz, L. y Vrinat, M. (1993). Titania-alúmina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. Applied Catalysis 93, 163-180.

- [9] Borque, M., Cedeño, L., López-Agudo, A., Olguin, E., Ramírez, J. y Vrinat, M. (1997). The use of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binare oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of tiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis* 165, 1-13.
- [10] Alonso, G., Nava, H. and Pedraza, F. (2005). Nickel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catalysis prepared by in-situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates. *Catalysis Letters* 99.
- [11] Chianelli R. R. and Pecoraro T. A. (1981). *Journal of Catalysis*. 67, 430.
- [12] Agostini, G., Ledoux, M. J., Michaud, O. and Panissod, P. (1986). *J. Catal.* 102, 275.
- [13] Breyse, M., Díaz, G., Fuentes, S., Lacroix, M., Ramírez, J. y M. (1989). Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and Co-Mo catalysts. *Applied Catalysis* 52, 211-224.
- [14] Gulari, E. y Ng, K. (1985). TiO_2 -supported Mo and Co-Mo catalysts. I. *Journal of Catalysis* 92, 340-345.
- [15] Imanaka, T., Maezawa, A. y Okamoto, J. (1989). Active sites of molybdenum sulfide catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 for hydrodesulphurization and hydrogenation *Journal of Catalysis* 120, 29-45.
- [16] Amador, E., Barbosa, A. and Vega, A. (2014). HYDRODESULFURIZATION OF CRUDE OIL: BASIS FOR IMPROVING FUEL. A REVIEW. Cartagena, Colombia: Barbosa et al.
- [17] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Journal of catalysis* 184 (1999) 59-67.
- [18] Gutiérrez-Alejandro, A. and Ramírez, J. (1997). *Journal of catalysis* 170, 108-122.

- [19] Gutiérrez-Alejandre, A. and Ramírez, J. (1998). *Catalysis Today* 43, 123-33.
- [20] Castillo, P., Cedeño, L., Cuevas, R., Gutiérrez-Alejandre, A., Macías, G. and Ramírez, J. (2004). *Catalysis Today* 98, 19-30.
- [21] Gaxiola Cervantes, M. (2013). Desarrollo de catalizadores NiMoW, NiMo Y NiW soportados en óxidos mixtos de Al-Ti-Mg destinados a la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno: experimentación y simulación molecular por la teoría del funcional de la densidad. Tesis de doctorado. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.
- [22] McCulloch, D. C. (1983). Ed. B.E. Leach (Academic Press, New York) Vol. 1.
- [23] Araki, Y., Ishida, K., Kubota, T., Okamoto, Y., and Usman. (2004). The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of MoS₂/Al₂O₃ and Co-MoS₂/Al₂O₃ catalysts. *J Catal* 227:523–9.
- [24] De Beer, V., Hensen, E., Kooyman, P., Van der Kraan, A., Van der Meer, Y., Van Veen J., et al. (2001) The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles. *J Catal* 199:224–35.
- [25] Berhault, G., Chianelli, R., De la Rosa M., Mehta, A. and Yácaman M. The single-layered morphology of supported MoS₂-based catalysts: the role of the cobalt promoter and its effects in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl Catal A: Gen* 2008; 345:80–8.
- [26] Ishihara, A., Kabe, T. and Qian, W. (1994). Study of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on Ni-Mo/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, and Ni/Al₂O₃ Catalysts by the Use of Radioisotope ³⁵S Tracer. *Journal of Catalysis* 149, 171-180.
- [27] Afanasiev, P., Blanchard, J., Breyse, M., Geantet, Ch., Vrinat, M. (2008). Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today* 130, 3-13.

- [28] Del Ángel Cárdenas, L. (2009). Efectos de contaminación por azufre en los derivados del petróleo. Ciudad Madero, Tamaulipas, 41-42.
- [29] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, in: W.O.H.B.G. D.D. Eley, K. Helmut (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1998, pp. 345-471.
- [30] M. Daage, R.R. Chianelli, *Journal of catalysis* 149 (1994) 414-427.
- [31] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Springer, Berlin (1996).
- [32] K. G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 205-215.
- [33] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213-3217.
- [34] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catalysis Today* 59 (2000) 423-442.
- [35] Prins, R. and Wang, H. *Journal of catalysis* 264 (2009) 31-43.
- [36] G. Pérot, *Catalysis Today* 86 (2003) 111-128.
- [37] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011).
- [38] Brittany L. Hayes, Ph. D. (2002), *Microwave Synthesis. Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing, 7-8.
- [39] Ning Liu, Xuzhen Wang [†], Wenya Xu, Han Hu, Jingjing Liang, Jieshan Qiu. Microwave-assisted synthesis of MoS₂/graphene nanocomposites for efficient hydrodesulfurization. *Fuel* 119 (2014) 164.
- [40] Klein L. C. (1988). *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Ed. Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [41] De León Santillán, A. (2008). *Diseño y caracterización de nuevos materiales*

híbridos con partículas de sílice embebidas en una matriz polimérica de resina epóxica funcionalizada. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Zacatecas.

[42] R. Huirache-Acuña, M.G. Sánchez-Bautista, J. Lemus-Ruiz, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado y E.M. Rivera-Muñoz. Synthesis and characterization of partially sulfided CoMoW oxides nanostructures and their application in the HDS of DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* vol. 9, No. 2 (2010) 209-218

[43] Pinzón, M. 2005. Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

[44] O. Weisser, S. Landa, *Sulfide Catalysts: Their Properties And Applications*, Pergamon Press, New York, 1973.

[45] E. Furimsky, C.H. Amberg, *Can, J, Chem.* 53 (1975) 3567.

[46] P. Grange, Catalytic hydrodesulfurization, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1) (1980) 135-181.

[47] R. R. Chianelli, Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysis, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (3-4) (1984) 361-396.

[48] Vrinat, M. L. 1983. The kinetics of the hydrodesulfurization process-a review. *Applied Catalysis A*: 6: 137-158.

[49] Vrinat, M., Breyse, M., Geantet, C., Ramírez, J., Massoth, F. E. 1994. Effect of the MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters* 26: 25-35.

- [50] López Cordero, R., López Agudo, A. 2000. Effect of water extraction on the Surface of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. Applied Catalysis A: General 202: 23-35.
- [51] Wei, Z. B., Yan, W., Zhang, H., Ren, T., Xin, Q., Li, Z. 1998. Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General 167: 39-48.
- [52] Vakros, J., Kordulis, C. 2001. On the synergy between tungsten and molybdenum in the W-incorporated CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. Applied Catalysis A: General 217: 287-293.
- [53] María Olimpia Alonso Pérez. 2014. Desarrollo de catalizadores de NiMoW/Ti-SBA-16 y su aplicación en remoción de azufre en la HDS de DBT. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia Michoacán. 22-23.
- [54] C. Kappe, Angewandte chemie International Edition 43 (2004) 6250-6284.
- [55] A. Loupy, Microwaves in Organic Synthesis., Weinheim, 2002.
- [56] A.D. A. de la Hoz, A. Moreno, Chemical Society Reviews 34 (2005) 164–178.
- [57] Guillermina Rios Caloch (2015) Uso de agentes quelantes en la obtención de catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂ para la producción de diésel de bajo azufre. Instituto Politécnico Nacional. México D. F. pág. 65.
- [58] Sandra Cabañas Polo. 2012. Síntesis asistida por ultrasonido de nanoestructuras de compuestos de níquel. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid España, pág., 47.

8. ANEXOS

Anexo 1

- **Cálculos realizados para la preparación del soporte de Al-Ti.**

Para la preparación de 4 gramos de soporte de Al_2O_3 - TiO_2 80-20% se necesitan:

➤ Calcular la cantidad de tri-sec-butóxido de aluminio necesario

-La masa de Al_2O_3 necesaria para preparar 4 gramos de Al_2O_3 - TiO_2 (80-20%) es:

$$m_{Al_2O_3} = 0.8 Al_2O_3(4gr) = 3.2gr Al_2O_3$$

-La masa de Al contenida en Al_2O_3 es:

$$m_{Al} = 3.2gr Al_2O_3 \left(\frac{2 * 26.918gr Al}{101.834gr Al_2O_3} \right) = 1.691gr Al$$

*Nota: Debido a que el Al lo obtenemos del tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich 97% de pureza), es necesario hacer un balance de masa de donde deducimos que la masa de Al contenida en Al_2O_3 debe ser igual a la masa de Al contenida en $Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$.

-Por lo tanto:

$$m_{Al/Al_2O_3} = m_{Al/Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = 1.691gr Al$$

$$\begin{aligned} m_{Al/Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} &= 1.691gr Al \left(\frac{246.32gr_{Al/Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}}{26.913gr Al} \right) \\ &= 15.476gr de Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3 \end{aligned}$$

-En base a la pureza del reactivo utilizado:

$$m_{Al/Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = \left(\frac{15.476 \text{ gr } Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{0.97} \right)$$

$$= 15.955 \text{ gr } Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$$

-Para saber el volumen de tri-sec-butóxido de aluminio necesario:

$$V_{Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} = \left(\frac{15.955 \text{ gr } Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3}{0.96 \text{ gr/ml } Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3} \right)$$

$$= 16.620 \text{ ml } Al[O(CH_3)CH C_2H_5]_3$$

➤ Calcular la cantidad de butóxido de titanio necesario

-La masa de TiO_2 necesaria para preparar 4 gramos de $Al_2O_3-TiO_2$ (80-20%) es:

$$m_{TiO_2} = 0.2 TiO_2 (0.4 \text{ gr}) = 0.8 \text{ gr } TiO_2$$

-La masa de Ti contenida en TiO_2 es:

$$m_{TiO_2} = 0.8 \text{ gr } TiO_2 \left(\frac{47.867 \text{ gr } Ti}{79.867 \text{ gr } TiO_2} \right) = 0.479 \text{ gr } Ti$$

*Nota: Debido a que el Ti lo obtenemos del butóxido de titanio (Aldrich 97% de pureza), es necesario hacer un balance de masa de donde deducimos que la masa de Ti contenida en TiO_2 debe ser igual a la masa de Ti contenida en $C_{16}H_{40}O_4Ti$.

-Por lo tanto:

$$m_{Ti/TiO_2} = m_{Ti/C_{16}H_{40}O_4Ti} = 0.479 \text{ gr } Ti$$

$$m_{Ti/C_{16}H_{40}O_4Ti} = 0.479 \text{ gr } Ti \left(\frac{340.3227 \text{ gr } Ti/C_{16}H_{40}O_4Ti}{47.867 \text{ gr } Ti} \right) = 3.405 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

-En base a la pureza del reactivo utilizado:

$$m_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = \left(\frac{3.405 \text{ } C_{16}H_{40}O_4Ti}{0.97} \right) = 3.510 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

-Para saber el volumen de butóxido de titanio necesario:

$$V_{C_{16}H_{40}O_4Ti} = \left(\frac{3.510 \text{ gr } C_{16}H_{40}O_4Ti}{1 \text{ gr/ml } C_{16}H_{40}O_4Ti} \right) = 3.510 \text{ ml } C_{16}H_{40}O_4Ti$$

Anexo 2

- Cálculos utilizados para la preparación de las soluciones de pH para el cálculo del punto isoeléctrico.

➤ Cantidad necesaria para preparar soluciones 1 milimolar de KCl

-En 1 litro de agua desionizada:

1 mol de KCl = 74.55gr/mol

-Por lo tanto:

1 milimol = 0.7455gr/mol

-Para un volumen de 0.15 litros de agua desionizada tenemos entonces:

$$m = \left(74.55 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}\right) \left(0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.15\text{L}) = 0.01118\text{gr de KCl}$$

Anexo 3

- Cálculos necesarios para la impregnación de los metales Co, Mo, y W al soporte de Al-Ti.

-La relación atómica constante de los catalizadores trimetálicos es la siguiente:

$$\frac{Co}{[Co + (Mo + W)]} = 0.5$$

Mientras que la relación molar de Mo:W es de 1:1 (18% en peso).

- Para 1 gramo de catalizador

Suponiendo 1×10^{-3} mol de Mo y 1×10^{-3} mol de W

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol de Mo} \left(\frac{95.94 \text{ gr de Mo}}{1 \text{ mol de Mo}} \right) = 0.09594 \text{ gr de Mo}$$

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol de W} \left(\frac{183.84 \text{ gr de W}}{1 \text{ mol de W}} \right) = 0.18384 \text{ gr de W}$$

De aquí obtenemos los gramos totales:

$$0.09594 \text{ gr de Mo} + 0.18384 \text{ gr de W} = 0.27978 \text{ gr totales}$$

Con esto podemos plantear lo siguiente:

$$x = \text{gramos de catalizador total}$$

$$0.18x = 0.27978 \text{ gr}$$

$$x = \frac{0.27978}{0.18} = 1.5543 \text{ gr de catalizador}$$

- Para obtener la cantidad de las sales que necesitamos:

-Para los gramos de MTA:

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol W} \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{1 \text{ mol W}} \right) \left(\frac{231.84 \text{ gr de WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \right) = 0.23184 \text{ gr de WO}_3$$

$$0.23184 \text{ gr de WO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ gr de WO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{12 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{2956.30 \text{ gr MTA}}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{1}{0.67} \right) \\ = 0.3677 \text{ gr de MTA}$$

$$\frac{0.3677 \text{ gr de MTA}}{1.5543 \text{ gr de catalizador}} = \frac{\text{gr de sal MTA}}{1 \text{ gr de catalizador}}$$

De donde obtenemos: 0.2365gr de sal MTA.

-Haciendo la comprobación de moles:

$$0.3677 \text{ gr de MTA} \left(\frac{1 \text{ mol MTA}}{2956.30 \text{ gr de MTA}} \right) \left(\frac{12 \text{ mol WO}_3}{1 \text{ mol MTA}} \right) \left(\frac{231.84 \text{ gr de WO}_3}{1 \text{ mol WO}_3} \right) \\ = 0.34603 \text{ gr de WO}_3$$

$$0.34603 \text{ gr WO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol WO}_3}{231.84 \text{ gr de WO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol W}}{1 \text{ mol WO}_3} \right) \left(\frac{0.67}{1} \right) = 1 \times 10^{-3}$$

-Para los gramos de HMA:

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{143.94 \text{ gr de MoO}_3}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) = 0.14394 \text{ gr de MoO}_3$$

$$0.14394 \text{ gr de MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ gr de MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1235.954 \text{ gr de HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{1}{0.83} \right) \\ = 0.21272 \text{ gr de HMA}$$

$$\frac{0.21272 \text{ gr de HMA}}{1.5543 \text{ gr de catalizador}} = \frac{\text{gr de sal HMA}}{1 \text{ gr de catalizador}}$$

De donde obtenemos: 0.1368gr de sal HMA.

-Haciendo la comprobación de moles:

$$0.21272 \text{ gr de HMA} \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.954 \text{ gr de HMA}} \right) \left(\frac{7 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{143.94 \text{ gr de MoO}_3}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \\ = 0.17341 \text{ gr de MoO}_3$$

$$0.17341 \text{ gr MoO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.84 \text{ gr de MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{0.83}{1} \right) = 1 \times 10^{-3}$$

-Para el Cobalto:

$$\frac{Co}{[Co + (Mo + W)]} = 0.5 \text{ molar}$$

$$Co = 0.5[Co + (Mo + W)]$$

$$0.5Co = 0.5(Mo + W)$$

$$Co = Mo + W$$

$$Co = 2 \times 10^{-3}$$

$$2 \times 10^{-3} \text{ mol Co} \left(\frac{58.93 \text{ gr de Co}}{1 \text{ mol Co}} \right) = 0.11786 \text{ gr de Co}$$

$$0.11786 \text{ gr de Co} \left(\frac{291.04 \text{ gr de Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{58.93 \text{ gr de Co}} \right) \\ = 0.58208 \text{ gr de Co(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O$$

-Para el soporte:

$$S = 1 - 0.2365 - 0.1368 = 0.6267 \approx 0.6 \text{ gr de soporte.}$$