



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

NUEVOS CATALIZADORES DE HDS CON
BASE EN HPM_o Y HPW SOPORTADOS EN
SBA-15

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA:

JUAN RAMÓN RESÉNDIZ CRUZ



MÉXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005

m 347247



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal: Pedro Roquero Tejeda
Secretario: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1°. Suplente: Rodolfo Ruiz Trejo
2°. Suplente: Ma. de los Ángeles Vargas Hernández

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio 222,
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM,
México, D. F.

Asesor



Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Supervisor Técnico



Q. Lilia Yolanda Lizama Hoth

Sustentante



Juan Ramón Reséndiz Cruz

Agradecimientos

Agradezco ante todo a Dios por haber pensado en mí desde antes de habitar en el seno materno. Porque con sus trazos a través del espacio-tiempo me ha obsequiado la dicha de coincidir con personas que le den sentido a mi vida y ha cuidado de mí a lo largo de todo ese camino, siendo Él participe de mis triunfos y de mis derrotas.

A la Doctora Tatiana E. Klimova Berestneva, por creer en mí y brindarme la oportunidad de trabajar a su lado. Dra Tatiana: gracias por la convivencia dentro y fuera del laboratorio; por el cariño y por la paciencia que en ocasiones hizo su aliada para ayudarme a entender que la ciencia y el conocimiento se van develando poco a poco.

A la Q. Lilia Y. Lizama Hoth, por aceptar el reto de guiarme en el desarrollo de esta tesis. Lilia, gracias por las horas de trabajo, por los ratos de convivencia y por los consejos oportunos que a lo largo de este tiempo me has brindado.

A los compañeros del laboratorio por los ratos de relajo y discusión de cosas sinsentido: Juan, Javier, Yaír, Manuel, Karla, Eder, Sergio, Mauricio, Julio, Fernando.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Lara por su colaboración en los análisis de DRX de polvos.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por la elaboración de los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por la elaboración de los análisis HRTEM.

Al proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo brindado para la elaboración de esta tesis.

A los compañeros que a lo largo de mi estancia en la Facultad de Química han confiado en mí y que en varios casos me han brindado su amistad: Zeli, Roberto G., Edgar, Lupita A., Selene, Christina, Bety, Rebeca, Ulises, Pancho, Sarai, Neto, Lore, Robert S., Mauricio, Shanti, Gaby, Franco,

Fernando T. (no se enojen por el orden, quise mencionarlos en el orden que aparecieron en mi vida y tal vez alguno se me escape, pero no es con la intención). Gracias por todo.

A Martha (mi manita), por enseñarme el valor de la amistad y cómo es que ésta madura y toma forma a través del tiempo y la convivencia. Gracias por apoyarme y defenderme cada que es necesario.

A Paulina, por apoyarme en mis ocurrencias a lo largo de toda la carrera, por su paciencia, amistad y cariño demostrado a través de mi estancia en la Facultad, por creer en mí y echar raíces en mi casa. Gracias Pausi.

A Guadalupe, por acompañarme a lo largo de este tiempo con su consejo y su cariño que con paciencia ha sabido brindarme. Gracias Guadita por abrir las puertas de tu casa y por entrar a la mía, por creer en mí como estudiante y como persona de bien, gracias por la compañía y por la confianza que has depositado en mi persona.

Al P.In Gerardo SF, al Hno Jorge SF por brindarme su confianza y amistad a lo largo de estos años y por tener siempre abierta la puerta de su casa. Muchas gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi segundo hogar, abriéndome las puertas desde mi ingreso a la Escuela Nacional Preparatoria y concluyendo esta etapa en la Facultad de Química. Mi gratitud y defensa en todo lugar de los valores aquí aprendidos. Cómo no te voy a querer si mi corazón azul es, y mi piel dorada, siempre te querré ...

Dedicatorias

Dedico esta tesis a mis padres José Resendiz Rico y María Magdalena Cruz Maya, como una muestra de mi cariño y agradecimiento por el cuidado que han puesto al hacer de mí una persona integral. Gracias por los desvelos y por la paciencia con que me han educado. Espero estén orgullosos de mí, como yo lo estoy de ustedes. El esmero en su afán por hacer de mí un hombre de bien comienza a ver sus frutos.

A mis hermanas Adriana y Guadalupe por ser parte de la motivación que me lleva a superarme día a día para poder llegar a ser el hermano y amigo que necesitan y con el que cuenten sin importar la situación.

A la familia Resendiz, a la familia Cruz, a la familia Girón y a la familia Moreno. Gracias por su apoyo.

A todas las personas que han creído en mí.

Índice

Capítulo	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Refinación	4
2.2 Hidrotratamiento	5
2.3 Hidrodesulfuración	6
2.4 Catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)	8
2.4.1 Soporte	8
2.4.2 Fase activa y promotor	10
2.4.3 Heteropoliácidos (HPA)	12
3. Objetivos	13
4. Desarrollo experimental	15
4.1 Preparación de los catalizadores	15
4.1.1 Síntesis del soporte SBA-15	15
4.1.2 Impregnación de fases activas y promotores	16
4.2 Caracterización de soportes y catalizadores	17
4.2.1 Fisisorción de N ₂	17
4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	27
4.2.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)	29
4.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	31
4.2.5 Resonancia Nuclear Magnética ³¹ P MAS NMR	32

4.3 Evaluación de la actividad catalítica	33
4.3.1 Activación del catalizador	33
4.3.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT	34
5. Resultados	36
5.1 Fisisorción de N ₂	36
5.2 Difracción de Rayos X de polvos	42
5.3 Difracción de Rayos X de ángulos bajos	44
5.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	46
5.5 Reducción a temperatura programada (TPR)	50
5.6 Resonancia nuclear magnética ³¹ P MAS NMR	53
5.7 Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT	55
6. Discusión de resultados	62
7. Conclusiones	66
8. Bibliografía	68
9. Apéndices	72

1. Introducción

El desarrollo industrial trajo consigo, además de prosperidad para el hombre, una serie de problemas de contaminación ambiental. Mientras que por un lado se logran alcanzar avances en materia de reducción de emisiones por parte de los vehículos automotores, por otro lado, los vehículos que utilizan hidrocarburos como combustible siguen contribuyendo de manera significativa a esa contaminación a través de las emisiones de SO_x y NO_x , bien conocidos por ser dañinos a la salud.

Los compuestos de azufre y de nitrógeno presentes en los combustibles, después de la combustión dentro de los motores de combustión interna, son convertidos en emisiones de SO_x y NO_x , causantes de la lluvia ácida y del deterioro de los motores. Se sabe que la mejor manera de controlar dichas emisiones es producir combustibles más limpios desde la refinería. Basados en esto, los gobiernos alrededor del mundo se han esforzado por promulgar normas más estrictas, por lo que el contenido de azufre presente en combustibles para motores de combustión interna ha sido reducido a niveles cada vez más bajos.

En México, los límites que se manejan actualmente son de 550 ppm para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, 1,100 ppm para las Zonas Críticas y 2,200 ppm para el resto del país [1]. Desde enero de este año, los nuevos límites para gasolinas y diesel comercializados en Europa y Estados Unidos se ubican entre 30 y 50 ppm, teniendo Estados Unidos como meta la reducción a 15 ppm para 2006 y 10 ppm para 2008 [2], mientras que Alemania planea disminuir su límite hasta 10 ppm.

Las especificaciones para combustibles cada vez más estrictas, demandan la revisión de los diagramas de flujo en las refinerías y la inclusión de unidades de desulfuración en muchas etapas dentro de la refinación del petróleo. El reto de producir combustibles más limpios de una manera económicamente más atractiva y sustentable son las principales razones para que las

refinerías actualicen las tecnologías existentes y desarrollen nuevas tecnologías incluyendo catalizadores, procesos y reactores.

El desarrollo y la aplicación de catalizadores cada vez más activos y estables son, por mucho, las opciones más deseadas porque permiten aumentar la productividad y mejorar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión. Existen muchas maneras de preparar mejores catalizadores que puedan alcanzar esas expectativas. Dentro de las variantes en la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento podemos tener el cambiar la fase activa, variar el método de preparación y cambiar el soporte, o bien, combinaciones entre ellas.

El intervalo de contenido de azufre presente en destilados medios sin hidrotratamiento se ubica entre 1 y 3% en peso. La desulfuración de dichos destilados hasta niveles de 10 – 15 ppm es un reto muy grande. Debido a las especificaciones de 350 – 500 ppm de azufre, que aún siguen vigentes en muchos países, muchos destilados medios desulfurados tienen un bajo contenido de azufre total, pero unas concentraciones desproporcionadamente altas de especies refractarias de azufre. Para desulfurar estos destilados son necesarios catalizadores y condiciones de operación diferentes a los usados en una etapa de desulfuración convencional.

La mayoría de los procesos de hidrodesulfuración (HDS) han sido optimizados para alcanzar los niveles antes mencionados, 350 – 500 ppm [3]. El mejorar la tecnología que se tiene actualmente, implica alcanzar la conversión adecuada de moléculas refractarias como MDBT, DMDBT, MEDBT's y otros dibenzotiofenos alquil – sustituidos.

El desarrollo de esta tesis trata de evaluar la viabilidad de la utilización de heteropoliácidos (HPA) como precursores de nuevos catalizadores con base en W y Mo, promovidos por Co o Ni y soportados en el material mesoporoso SBA-15, para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, una de las moléculas más refractarias.

2. Antecedentes

El contenido de NO_x y SO_x , presentes en la emisión de gases de vehículos automotores, contribuye a incrementar la contaminación del aire. Ello obliga a que gobiernos de diferentes países busquen y adopten nuevas normas con el fin de reducir los niveles de concentración de azufre presente en los combustibles.

La gasolina comercial está hecha a partir de diferentes fracciones procedentes de las unidades de reformación, isomerización y FCC (fluid catalytic cracking), presentes en el proceso de refinación. Las fracciones que vienen de las unidades de reformación e isomerización provienen de los cortes de destilación, por lo que estas fracciones prácticamente no contienen azufre, debido a que los componentes de azufre presentes en el crudo generalmente tienen puntos de ebullición altos, o bien, que la alimentación de las unidades de reformación y de isomerización generalmente es hidrotratada. Contrario a esto, los residuos atmosféricos, principal alimentación de las unidades FCC, contienen cantidades considerables de azufre, generalmente 0.5-1.5% en peso. Por consiguiente la gasolina proveniente de las unidades FCC, que representa del 30 al 40% del abasto total de gasolina, es por mucho la fuente principal de azufre en las gasolinas, hasta 85-95% [4].

La clase más importante de compuestos de azufre presentes en las gasolinas FCC la constituyen el tiofeno y sus derivados alquilo, en conjunto con el benzotiofeno. Muchos de estos compuestos no están presentes en la alimentación de las unidades FCC, pero pueden originarse a partir de la transformación directa o recombinación de otros compuestos azufrados dentro de las unidades FCC.

2.1 Refinación

El crudo como tal no tiene uso, es por eso que necesita ser transformado por medio de un conjunto de procesos físicos y químicos, llamado refinación. Dependiendo del tipo de petróleo a procesar y de las necesidades de los productos terminados la estructura de una refinería puede cambiar. Sin embargo, las operaciones que se presentan más frecuentemente son:

- Destilación primaria o atmosférica
- Destilación secundaria o al vacío
- Desintegración térmica
- Desintegración catalítica
- Reformación de naftas
- Desulfuración
- Fraccionamiento de líquidos
- Alquilación
- Isomerización, etc.

En México existen tres tipos de petróleo crudo:

- Maya, con densidad de 22°API y 3.3% en peso de azufre.
- Istmo, con una densidad de 33.6°API y 1.3% en peso de azufre.
- Olmeca, con densidad de 39.3°API y 0.8% en peso de azufre.

Como podemos ver, en México nos encontramos con un problema ya que el crudo Maya constituye el mayor volumen de crudo en nuestras reservas y es precisamente éste el que más azufre aporta. El problema radica en tener gasolinas más limpias a partir de crudos cada vez más contaminados.

2.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es un importante grupo de procesos dentro de la industria de la refinación del petróleo que ha sido utilizado por más de 40 años para la remoción de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales que pueden estar presentes en el crudo.

Existen varios procesos de HDT por los cuales pasa el crudo. Dependiendo de las necesidades de las corrientes que se necesiten trabajar, podemos clasificar a los procesos en dos grupos; hidropurificación e hidroconversión.

La hidropurificación atiende la eliminación de heteroátomos como S, N, O, V ó Ni, de las moléculas orgánicas que los contienen. Para dichos casos podemos tener, respectivamente, los siguientes procesos; hidrodesulfuración (HDS) para eliminar heteroátomos de azufre, hidrodesnitrogenización (HDN) para el nitrógeno, hidrodesoxigenación (HDO) para el oxígeno y la hidrodesmetalización (HDM) para el níquel, vanadio, arsénico, entre otros.

El segundo grupo de procesos es la hidroconversión, que permite el cambio en el peso molecular y en la estructura de las moléculas orgánicas. Dentro de dichos procesos tenemos; hidrogenación (HYD), hidrodesaromatización (HDA), isomerización (ISM) y el hidrocraqueo (HCG).

La eliminación de las moléculas orgánicas que contienen heteroátomos de S, por medio del tratamiento con hidrógeno, es necesaria para:

- La protección de los catalizadores utilizados en etapas que duren largos periodos de tiempo dentro de los procesos de refinación.

Antecedentes

- La disminución de emisiones de NO_x y SO_x que pueden resultar de la combustión de las moléculas orgánicas.
- Una mejora en las propiedades de los productos finales de la refinación (color, aroma, estabilidad, entre otros) [5].

Todos los procesos de hidrotratamiento son catalíticos, por lo que vemos en el sistema catalítico una buena opción para mejorar la calidad de la corriente a tratar.

2.3 Hidrodesulfuración

El proceso de HDT destinado a la eliminación de azufre es la hidrodesulfuración (HDS). Este proceso consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno a alta temperatura y en presencia de catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible libre de azufre, el cual se elimina en forma de ácido sulfhídrico obteniendo un compuesto orgánico desulfurado.

Un ejemplo de hidrodesulfuración lo tenemos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno que se muestra a continuación:



La reacción de HDS usualmente se lleva a cabo a temperatura entre 300-350°C y presión entre 50-100 atm. La reactividad de los compuestos azufrados depende del ambiente local del átomo de azufre y de la estructura global de la molécula (Fig. 2.1).

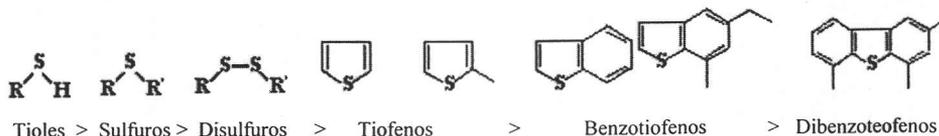


Fig. 2.1 Reactividad de los compuestos en la reacción de HDS [6].

El hecho de buscar una HDS de mejor calidad obedece a la necesidad de eliminar los diferentes MDBT, DMBDT, MEDBT y otros dibenzotiofenos alquil sustituidos que siguen presentes en la mezcla después de pasar por un proceso de HDS convencional, siendo el 4,6-DMDBT el compuesto refractario de más difícil remoción debido a su baja reactividad frente a los catalizadores de HDS convencionales, con respecto a los compuestos sulfurados antes mencionados [3, 4,7-9].

Existen distintas rutas por las cuales se lleva a cabo la HDS; isomerización, desulfuración directa (DDS) y desulfuración vía hidrogenación (HYD) entre otras. Las rutas favorecidas en cada caso dependen del tipo de molécula azufrada, de la fase activa, de la presencia de distintos promotores y la naturaleza del soporte. Para el caso de la HDS del 4,6-DMDBT en un catalizador sin sitios ácidos, las rutas presentes son DDS e HYD, siendo esta última la principal [8,9] (Fig. 2.2).

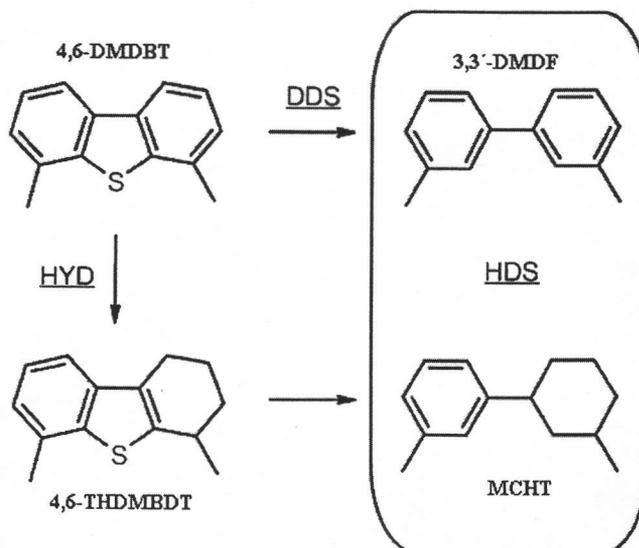


Fig. 2.2 Rutas de hidrosulfuración (HDS) de 4,6-DMDBT; desulfuración directa (DDS) con 3,3'-dimetildifenilo (3,3'-DMDF) como producto principal e hidrogenación (HYD) con metilciclohexiltolueno (MCHT) como producto principal y 4,6-tetrahidrodimetilbenezotiofeno (4,6-THBMDT) como intermediario [9].

2.4 Catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)

Como ya se mencionó anteriormente, el sistema catalítico es parte esencial dentro del hidrotratamiento. Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez o la dirección de una reacción química pero que no se consume de manera apreciable.

Un catalizador de hidrotratamiento tiene esencialmente tres componentes; soporte, fase activa y promotor. Existen varias maneras de modificar la actividad catalítica, como el variar la fase activa, el método de preparación y cambiando el soporte, además de las combinaciones entre ellas.

2.4.1 Soporte

En años recientes ha habido un mayor interés por desarrollar nuevos soportes a partir de materiales que presenten una mayor área específica además de ciertas propiedades físicas y mecánicas que le permitan resistir las condiciones de operación en el ámbito industrial.

La alteración de la actividad catalítica debida al soporte puede ser resultado de diferentes factores como la variación en la dispersión y morfología de la fase activa y sus posibles interacciones con el soporte, por lo cual se debe buscar una interacción óptima entre soporte y fase activa.

Las variaciones morfológicas y las interacciones con el soporte pueden modificar la actividad catalítica y/o la selectividad de los catalizadores [2].

Existen varios tipos de materiales porosos, los cuales se clasifican, según su tamaño de poro en:

- Microporosos: con diámetro de poro menor de 20 Å
- Mesoporosos: con diámetro entre 20 Å y 500 Å
- Macroporosos: con diámetro mayor de 500 Å

Antecedentes

El tipo de materiales que hemos escogido como soporte se ubica dentro de los materiales mesoporosos.

En 1992, un grupo de científicos de la Mobil Corporation, preparó un material mesoporoso hecho a partir de sílice, el MCM-41. Tal material sirvió como detonante en el interés de los científicos por la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. El MCM-41 posee una estructura mesoporosa hexagonal ordenada, con un intervalo de diámetro de poro que se ubica entre los 1.5 y 10 nm [10], pero posee una estabilidad hidrotérmica baja [11], lo cual limita su aplicación práctica.

Consecuencia del interés en la síntesis de materiales mesoporosos fue el descubrimiento de la familia SBA. Dentro de los materiales SBA podemos tener materiales con estructura hexagonal (SBA-15 y SBA-12) o cúbica (SBA-16 y SBA-11). El SBA-15 presenta una mayor estabilidad hidrotérmica, además de una mayor área específica en comparación con MCM-41.

El SBA-15 tiene un intervalo de área específica que va de 700 a 1000 m²/g, con un tamaño de poro ubicado entre 30 - 300 Å y un espesor de pared que va de los 30 a 70 Å. Las características texturales dependen de la manera en que este material ha sido sintetizado. Los parámetros que se pueden variar en esa preparación son la temperatura y el tiempo de reacción. Cuando la temperatura de reacción es mayor, se favorece el aumento del área específica, tamaño de poro, volumen de poro, pero compromete el espesor de la pared [12].

Como soporte de nuestros catalizadores se ha escogido el SBA-15 debido a que las propiedades texturales que presenta, son mejores que las de MCM-41. Aunque podemos encontrar zeolitas, carbón y principalmente alumina como soportes de uso cotidiano a nivel industrial [3,9,10].

En la figura 2.3 vemos la manera en que el material mesoporoso SBA-15 es formado utilizando micelas de surfactante orgánico como directoras de la estructura porosa.

Antecedentes

El mecanismo de formación de todos los materiales mesoporosos hexagonales ordenados es el mismo. Los surfactantes poliméricos que actúan como agentes plantillas del SBA-15 son copolímeros de tres bloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo $EO_nPO_mEO_n$.

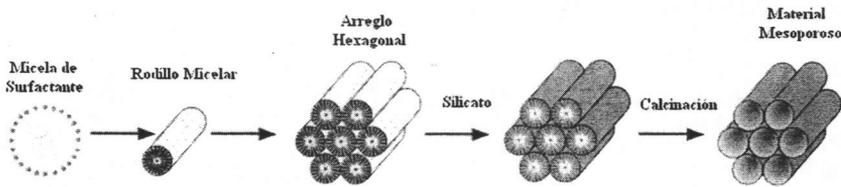


Fig. 2.3 Mecanismo de formación de un material mesoporoso ordenado [13].

2.4.2 Fase activa y promotor

En general, los catalizadores comerciales de HDT están compuestos de una fase de sulfuro de molibdeno o de sulfuro de tungsteno, promovidos por cobalto o por níquel [3,9,10,14]. Estas fases metálicas son las que interactúan con los heteroátomos que deseamos remover.

Una manera de aportarle características especiales a nuestro catalizador es la adición o variación de promotores. Un promotor es una sustancia que, en pequeñas cantidades, es agregada a un catalizador y ayuda a que éste tenga una mejor actividad, selectividad, dispersión o estabilidad, principalmente. Podemos clasificar a los promotores en dos grupos, dependiendo las propiedades que modifiquen en un catalizador.

- Promotores texturales; son sustancias cuyo efecto radica en la inhibición de formación de agregados de microcristales del catalizador (sinterización) al estar presentes en forma de partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula mucho

Antecedentes

menor que el catalizador y debe estar bien disperso. El uso de este tipo de promotores no tiene efecto alguno sobre la energía de activación, ni produce cambios en las isotermas de adsorción.

- Promotores estructurales; son sustancias que cambian la composición química del catalizador. Este tipo de promotores puede catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También pueden favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas [15].

Los catalizadores utilizados en este trabajo contienen dos promotores, uno de ellos es fósforo que le ayuda a tener una mejor dispersión sobre el soporte ya que contribuye en gran medida a aumentar la solubilidad de la fase activa. Como ya se mencionó anteriormente, el soporte interactúa con la fase activa, pero también con el promotor. En ocasiones el fósforo también puede ayudar a mejorar la estabilidad mecánica y térmica del mismo soporte [16], o bien, a aumentar la estabilidad en la solución a impregnar sobre el catalizador [17].

El Ni, al igual que el Co, son muy utilizados industrialmente como promotores de catalizadores, ya que ayudan a aumentar la actividad catalítica de la fase activa de MoS₂ o WS₂ [9, 14].

La manera de preparación de los catalizadores puede ser por medio de la impregnación de heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel o cobalto y ácido fosfórico [19], o bien, por medio del uso de heteropoliácidos (HPA) que ayudan a que el tungsteno o el molibdeno sean impregnados con el fósforo en un solo paso, para posteriormente impregnar el promotor Ni o Co, además de evitar el uso de H₃PO₄ líquido, que es tan dañino para medio ambiente.

2.4.3 Heteropoliácidos (HPA)

Los HPA de tipo Keggin han sido utilizados como catalizadores ácidos y de oxidación para distintas reacciones. Los HPA poseen la desventaja de tener un área específica menor a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que limita su aplicación de forma directa. Por esta razón, es necesario dispersarlos sobre soportes que posean áreas específicas mayores [20].

Dentro de los soportes que podemos encontrar para dispersar este tipo de ácidos, están los preparados a partir de sílice, como el SBA-15 que es el soporte con el que se desarrolló esta tesis.

Los aniones de tipo Keggin están representados por medio de la fórmula $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, donde X es el átomo central (P^{5+}), x es su estado de oxidación y M es el ión metálico (Mo^{6+} o W^{6+}). Este tipo de aniones están compuestos por un tetraedro central de XO_4 rodeado por 12 octaedros de MO_6 , en los bordes y en las esquinas. Los octaedros están arreglados en cuatro grupos de M_3O_{13} . Cada grupo está conformado por tres octaedros que comparten los bordes y que tienen un átomo de oxígeno en común que también es compartido con el tetraedro central XO_4 [21].

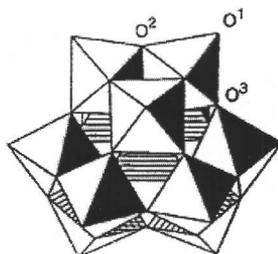


Fig. 2.4 Estructura del anión $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$.

Se ha visto que en algunos casos los catalizadores obtenidos con precursores a base de HPA poseen actividades y selectividades altas, pero mucho tiene que ver con el metal que se utilice (Mo o W) y las interacciones que éstos tengan con el soporte. En términos de estabilidad térmica y acidez, el HPW presenta mejores resultados que el HPMo.

3. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es evaluar la viabilidad del uso de HPAs como precursores de las fases activas de Mo o W y el efecto de los promotores Ni y Co sobre estas fases activas, soportados en el material mesoporoso SBA-15. El cumplir con este objetivo general permitirá definir las combinaciones entre los HPAs y los promotores que presenten un mejor desempeño catalítico en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Para llegar a cumplir este objetivo es necesario realizar las siguientes actividades:

1. Sintetizar y caracterizar el soporte mesoporoso SBA-15. La caracterización se llevará a cabo por medio de:
 - Fisisorción de N_2
 - Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)
 - Difracción de Rayos X de polvos (DRX)
2. Síntesis y caracterización de los catalizadores HPMo/SBA-15 y HPW/SBA-15, por medio de:
 - Fisisorción de N_2
 - Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)
 - Difracción de Rayos X de polvos (DRX)
 - Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)
 - Reducción a temperatura programada (TPR)
 - Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^{31}P MAS NMR)

Objetivos

3. Síntesis y caracterización de los catalizadores promovidos por Ni ó Co (NiPW/SBA-15, NiPMo/SBA-15, CoPW/SBA-15, y CoPMo/SBA-15). La caracterización se hizo mediante las técnicas experimentales antes mencionadas.
4. Evaluación de la actividad catalítica de las nuevas formulaciones sintetizadas con base en HPMo y HPW en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, realizando la comparación con los análogos preparados usando precursores tradicionales de Mo y W (heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio).

4. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales realizados durante el desarrollo de esta tesis. La parte experimental abarca la preparación de los catalizadores, su caracterización, su activación y la evaluación de su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

4.1 Preparación de los catalizadores

Parte del desarrollo de esta tesis fue la preparación de los catalizadores que consiste en la síntesis del soporte y posteriormente, la impregnación de las fases activas.

4.1.1 Síntesis del soporte SBA-15

Se pesaron 4 g del polímero Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) en un vaso de precipitados y se le añadieron 30 mL de agua, dejándolo en agitación constante durante un periodo de 15 min. Una vez transcurrido ese periodo, se le adicionaron 120 mL de HCl 2M (96 mL de agua y 24 mL de HCl concentrado, 37% en peso) y se dejó con agitación constante hasta su completa disolución.

Ya disuelto el polímero, la solución resultante fue llevada a una temperatura de 35°C y se mantuvo en esa temperatura durante un periodo de 20 horas. Se agregaron 8.5 g de tetraetilortosilicato, TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), mientras la solución permanecía con agitación constante. Una vez transcurrido el periodo de 20 horas, el autoclave se cerró y se llevó a 80°C por un espacio de 48 horas.

Desarrollo Experimental

Transcurrido el periodo de 48 horas, se destapó el autoclave y el sólido resultante fue filtrado, lavando con 500 mL de agua. Una vez seco el sólido, fue puesto a calcinar con una rampa de 300°C por un espacio de 30 minutos, hasta llegar a 550°C y permanecer ahí por espacio de 6 horas, siendo 1°C/min la velocidad de calentamiento. Se obtuvo un lote de 2.2 g (90% de rendimiento).

4.1.2 Impregnación de fases activas y promotores

Como se indicó en el capítulo anterior, existen varias maneras de incorporar las fases metálicas al soporte. En este caso utilizamos heteropoliácidos (HPAs), por lo que en esta etapa quedaron impregnados, por medio de la misma solución, la fase activa (Mo y W), al mismo tiempo que el promotor P.

Primero se determinó el volumen de impregnación de nuestro soporte. Se conoce como volumen de impregnación al volumen de disolvente, etanol o agua, con el que un sólido está completamente mojado. La medición de dicho volumen se obtuvo mediante el goteo de etanol y es expresado en mL de solución por gramo de soporte.

Una vez determinado el volumen de impregnación del soporte y habiendo preparado las soluciones de HPMo y HPW, se impregnó el soporte. Dichas soluciones fueron preparadas con ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$, HPMo) ó ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW) disueltos en metanol anhidro.

Una vez impregnado el soporte, se dejó reposar a temperatura ambiente por espacio de 6 a 7 horas. Después se colocó dentro de la estufa durante 12 h, a una temperatura de 100°C. Ya transcurrido ese periodo de tiempo, los catalizadores fueron puestos a calcinar con una rampa de 100°C durante dos horas, llegando después a 350°C por dos horas, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

Desarrollo Experimental

Se determinó nuevamente el volumen de impregnación, se preparó la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ en metanol anhidro y se realizó la segunda impregnación y calcinación. Los catalizadores que se prepararon tienen la siguiente composición; 12% en peso de MoO_3 o WO_3 y 3% en peso de promotor CoO o NiO . Los catalizadores se llamarán en adelante como HPMo/SBA-15 y HPW/SBA-15 (catalizadores sin promover) y NiPW/SBA-15 , NiPMo/SBA-15 , CoPW/SBA-15 , CoPMo/SBA-15 , catalizadores promovidos con Ni y Co, respectivamente.

4.2 Caracterización de soportes y catalizadores

La realización de pruebas de caracterización es fundamental para establecer relaciones estructura-actividad de los catalizadores.

4.2.1 Fisisorción de N_2

Las propiedades texturales del soporte y de los catalizadores son parte fundamental dentro del diseño de los catalizadores ya que son éstas las que determinarán en gran medida la selectividad de la reacción, la actividad de los catalizadores, entre otras propiedades.

Existen dos tipos de adsorción sobre un sólido; la adsorción física, llamada fisisorción, y la adsorción química ó quimisorción. En la fisisorción el gas se deposita sobre el sólido por fuerzas de Van der Waals, llevándose a cabo este fenómeno a temperaturas bajas. En cambio, en la quimisorción se produce una reacción química en la superficie del sólido, y las moléculas del gas se mantienen unidas con enlaces químicos relativamente fuertes, todo ello ocurre a temperaturas relativamente elevadas [22].

Normalmente se utiliza la adsorción física de gases como método de caracterización de materiales porosos que tienen presencia tanto de mesoporos como de microporos. En

Desarrollo Experimental

nuestro trabajo se realizó la adsorción física de nitrógeno a temperatura de N_2 líquido ($-196^\circ C$) y presiones menores a 1 atm.

Este método de caracterización permite determinar propiedades texturales de soportes y catalizadores como; área específica, diámetro de poro, volumen de poro, área de microporo, volumen de microporo, entre otras. El procedimiento experimental se realizó en el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

La fisisorción de N_2 se lleva a cabo en dos etapas:

- En la primera etapa la muestra es desgasificada. Esta desgasificación ocurre a una temperatura de $270^\circ C$ y una presión de vacío del orden de 10^{-4} torr dentro del portamuestras.
- En la segunda etapa se lleva a cabo la adsorción y la desorción del N_2 . Esto se realiza sometiendo la muestra a un baño de N_2 líquido ($T=-196^\circ C$), para después bajar la presión. ($P/P_o = 0.01$, $P_o = 590$ mmHg). Se hace pasar un flujo de N_2 gaseoso, tomando los puntos de la isoterma de adsorción cuando la presión se estabiliza hasta $P/P_o \cong 0.998$. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el instrumento baja la presión, tomando de esta forma los puntos de la isoterma de desorción.

La primera información que nos habla acerca de la porosidad de un material, obtenido a partir del experimento de fisisorción, es la isoterma. Brunauer definió cinco diferentes tipos de isotermas. Las isotermas tipo I son típicas de adsorbentes microporosos, en tanto que las isotermas tipo IV y V son típicas de materiales que presentan mesoporosidad.

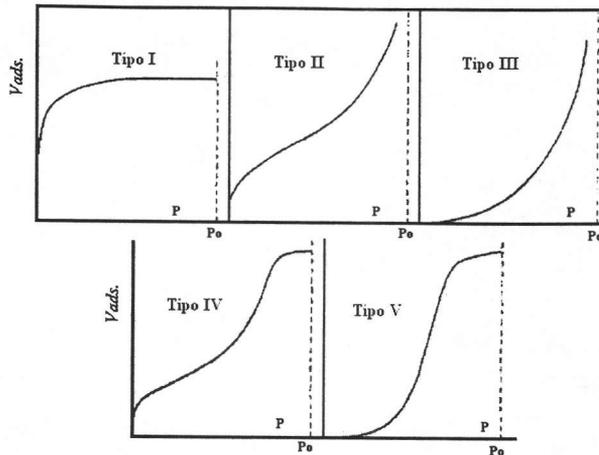


Fig. 4.1 Tipos de isothermas de adsorción [23].

El aumento en el volumen adsorbido en la región de P/P_o bajos se debe a la presencia de microporos en conjunto con mesoporos, la región donde se alcanza a apreciar la histéresis es la región donde predomina la mesoporosidad, en tanto que en la región donde los valores de volumen adsorbido y de P/P_o son más altos, se presenta condensación por capilaridad y adsorción en los espacios entre partículas del sólido [24].

Determinación del área específica

Para el análisis de los datos obtenidos por el ASAP 2000 Micromeritics, se utilizó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [25]. Este método supone que la adsorción es física, que se lleva a cabo en varias capas, además de que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas de interacción entre las moléculas del vapor condensado. En la isoterma de Langmuir se supone que la adsorción se lleva a cabo en una superficie homogénea y en una sola capa, pero en cambio la isoterma BET habla de que no hay un límite de capas que se pueden adsorber por el sólido.

Desarrollo Experimental

Brunnauer, Emmett y Teller [26] desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples (Isoterma de BET). Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es:

$$a_1 P S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad (1)$$

Donde:

- a_1, b_1 constantes que no dependen del número de moléculas adsorbidas en la primera capa.
- P presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.
- S_0 superficie descubierta.
- S_1 superficie cubierta por una capa de moléculas.
- Q_1 calor de adsorción de la primera capa.
- R constante universal de los gases.
- T temperatura en escala absoluta.

Para las siguientes capas se tiene:

$$a_i P S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_v/RT} \quad (2)$$

- Q_v calor de adsorción en la capa v , siempre y cuando $v > 1$.

A continuación se tiene que:

$$S_1 = y S_0, S_2 = y S_1 \quad (3)$$

Para tener:

$$S_1 = x^{i-1} S_i = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0 \quad (4)$$

De donde tenemos que:

$$y = \frac{a_1}{b_1} P e^{Q_1/RT} \quad (5)$$

$$x = \frac{a_i}{b_i} P e^{Q_i/RT} \quad (6)$$

Finalmente:

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1 b_i}{b_1 a_i} e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \approx e^{(Q_1 - Q_i)/RT} \quad (7)$$

y

$$\frac{n}{n_m} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} = c S_0 = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{S_0 + S_0 c \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (8)$$

donde:

n volumen total adsorbido (mL/g).

n_m volumen de una monocapa completa de N_2 (mL/g).

Al sustituir la suma anterior por su equivalencia algebraica, se obtiene:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx(1-x)^2}{1+cx(1-x)} \quad (9)$$

Reacomodando, se obtiene:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad (10)$$

donde:

$$x = \frac{P}{P^{\circ}}$$

Para obtener, finalmente:

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1)x}{cn_m} \quad (11)$$

Como se puede ver en la Fig. 4.2, reacomodando la ecuación (11) vemos que tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde:

$$b = \frac{1}{cn_m} \quad (12)$$

$$m = \frac{c-1}{cn_m} \quad (13)$$

$$n_m = \frac{1}{m+b} \quad (14)$$

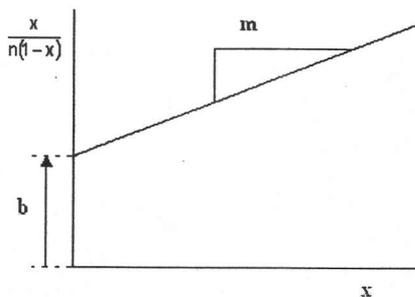


Fig. 4.2 Representación lineal de la isoterma de BET.

El área del material puede calcularse a partir de n_m si se conoce el área promedio ocupada por una molécula adsorbida, utilizando la ecuación:

Desarrollo Experimental

$$S = \frac{\sigma N_a n_m}{V} \quad (15)$$

donde:

- S área específica (m²/g).
- σ área ocupada en la superficie por una molécula de nitrógeno (16.2 x 10⁻²⁰ m²/molécula).
- N_a número de Avogadro (6.022 x 10²³ moléculas / mol).
- V volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 mL/mol).

Al sustituir los valores conocidos de N_a , V , σ y sustituyendo de la ecuación se obtiene que:

$$S = \frac{4.35}{b + m} \quad (16)$$

Volumen total de poros

El volumen de poros de los soportes y catalizadores se estima en base a la cantidad de N₂ adsorbido sobre el material a una presión cercana a la de saturación, cuando P/P₀ = 0.998. Esta determinación es importante ya que los procesos catalíticos dependen en gran medida de las propiedades porosas de los soportes y catalizadores.

Distribución del volumen de poros

Esta determinación resulta de gran interés ya que da una idea de la efectividad en la difusión de las moléculas en un catalizador poroso. Se pueden utilizar dos métodos; adsorción física de un gas, la cual es aplicable en poros con diámetros en el intervalo de 2

Desarrollo Experimental

nm a 60 nm y penetración de mercurio, aplicable a poros con diámetros mayores a 3.5 nm [27].

En este caso, la determinación también se llevó a cabo por el método de adsorción de N₂. Se realizaron determinaciones de la cantidad de gas adsorbido o desorbido como función de la presión relativa. El principio en el que se basa el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) es que la presión a la cual el vapor se condensa o se evapora, es determinada por la curvatura del menisco del líquido condensado en los poros.

La ecuación de Kelvin nos da la variación de la presión de vapor con respecto a la curvatura de la superficie en un tubo capilar.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\tau\omega \cos\alpha}{RT\rho r_k} \quad (17)$$

donde:

- τ tensión superficial del adsorbato.
- ω peso molecular del adsorbato.
- α ángulo de contacto.
- T temperatura (77.2K).
- R constante universal de los gases.
- ρ densidad del adsorbato.
- r_k radio de curvatura o radio de Kelvin.

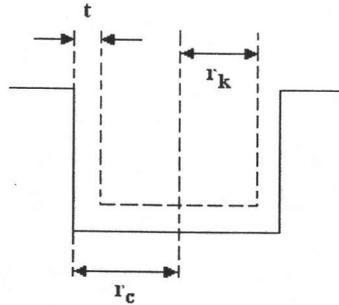


Fig. 4.3 Modelo del poro cilíndrico utilizado en la ecuación de Kelvin.

Considerando un sólido poroso en contacto con un vapor a una presión relativa P/P_0 , y el nitrógeno mojando la superficie, se tiene que $\cos \alpha = 1$. Una capa adsorbida de grosor t estará presente en las paredes de todos los poros que no se encuentren llenos. Se asume que el radio del menisco de estos poros r_k no es igual a r_c , sino que éste ha disminuido por la capa adsorbida t , por lo tanto:

$$r_k = r_c - t \quad (18)$$

r_c radio físico del poro cilíndrico

t espesor de la capa adsorbida

Finalmente, despejando $r_c - t$ de la ecuación de Kelvin para la adsorción de nitrógeno en materiales porosos, tenemos:

$$r_c - t = - \frac{2\tau\omega \cos \alpha}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (19)$$

Desarrollo Experimental

Al sustituir los valores conocidos para el N₂, la expresión resultante es la siguiente:

$$r_c - t = - \frac{9.53}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (20)$$

Para obtener el valor de t , se utiliza la relación empírica de Wheeler:

$$t = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

La ecuación de Kelvin, corregida por el espesor de capas adsorbidas de N₂, t , permite relacionar el volumen de poros (obtenido a partir de la cantidad de N₂ condensado en los poros) y su tamaño, lo que expresado en forma de $dV/d\log D$ en función de D se conoce como la distribución de volumen de poros por tamaño.

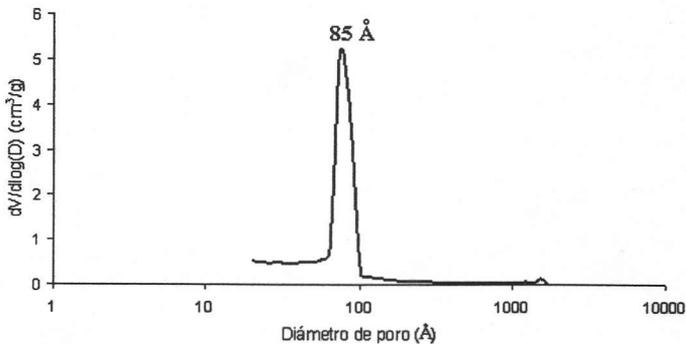


Fig.4.4 Distribución de volumen de poros.

Para obtener el diámetro de los poros, se utilizó el valor máximo de la gráfica de distribución de volumen de poros (Fig. 4.4)

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Por medio de este método de caracterización podemos detectar la formación de especies cristalinas. Los espacios interatómicos en los cristales son del orden de 1 a 10 Å. La radiación electromagnética cuya longitud de onda es de alrededor de 1 a 10 Å, corresponde a los rayos X. Por lo tanto, los cristales actúan como redes de difracción de los rayos X. Este hecho constituye la base para la determinación de estructuras cristalinas. La figura 4.5 esquematiza un corte transversal en un cristal y muestra un haz de rayos X, de longitud de onda λ , que incide con un ángulo θ sobre el cristal. La mayoría de los fotones del haz de rayos X atraviesa este plano sin sufrir ningún cambio de dirección, pero una pequeña fracción de los mismos choca con los electrones de los átomos que constituyen este plano, por lo que son dispersados.

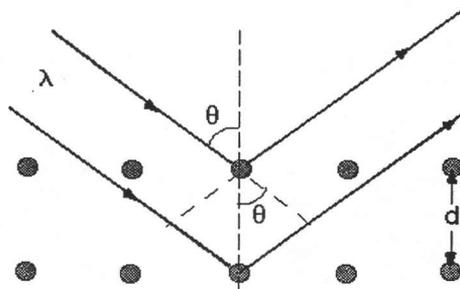


Fig. 4.5 Representación del fenómeno de DRX.

Ecuación de Bragg

La ecuación de Bragg es la ecuación fundamental de la cristalografía de rayos X. La interferencia constructiva entre las ondas dispersadas por los puntos de la red da lugar a la

Desarrollo Experimental

aparición de rayos X difractados sólo cuando los ángulos de incidencia satisfacen la ecuación:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (22)$$

donde:

- d espaciamiento interplanar.
- θ ángulo de Bragg.
- λ longitud de onda de los rayos X incidentes.
- n número entero.

Para que un conjunto de planos dé un haz difractado suficiente como para poder observarlo, cada plano de la familia debe poseer una densidad de electrones considerable, es decir, una gran densidad de puntos de la red. Las intensidades de las difracciones correspondientes son función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia, por lo cual, el difractograma es característico de cada sustancia [28].

Durante el impacto de los rayos X es posible producir dos tipos de espectros de rayos X; continuo y característico. El espectro continuo se denomina así porque su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal. El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta.

Las pruebas de DRX de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D 5000 de 35 kV y 30 mA con un monocromador secundario de grafito, el barrido se realizó en un intervalo de 3 a 80° en la escala 2 θ y la radiación empleada es de CuK α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). Por su parte, las pruebas de DRX de ángulos bajos se realizaron en un difractómetro de RX Advance de 40 kV y 30 mA, con monocromador de grafito en el secundario, el barrido se realizó en un intervalo de 0.5 – 10° en la escala de 2 θ y la radiación empleada es de CuK α .

4.2.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

Mediante esta técnica se realiza un análisis de las especies presentes en la superficie de un sólido. Cuando se irradia un sólido de superficie rugosa, existe una radiación reflejada en dirección especular (componente especular) y otras en distintas direcciones (componente difuso), como se observa en la figura 4.6.



Fig. 4.6 Difracción de reflectancia difusa.

Un componente especular va de acuerdo con las leyes de la geometría óptica. En cambio el componente difuso no actúa de la misma manera, ya que existe una penetración del haz de luz en la sustancia, así como un fenómeno de absorción/reflejo múltiple.

La espectroscopia de reflectancia difusa se explica con el modelo de Kubelka Munk [29]. Esta teoría está basada en un modelo en el cual el campo de radiación se aproxima a dos fluxes, I+ que viaja de la superficie de la muestra, I- que viaja hacia la superficie de la superficie iluminada. Cuando la radiación viaja desde la superficie, su intensidad disminuye por los procesos de dispersión y absorción. Se asume que ambos son proporcionales al grosor del medio que atraviesa. Esto se cancela parcialmente por la dispersión del otro rayo. Los dos rayos pueden plantearse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial R}{S\partial K} = R^2 - 2aR + 1 \quad (23)$$

donde:

S constante de dispersión.

K constante de absorción.

$$R = \frac{I_-}{I_+} \quad (24)$$

$$\alpha = \frac{S + K}{S} \quad (25)$$

Una vez integrado, tenemos:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (26)$$

La ecuación 26 es conocida como la función de Kubelka Munk

donde:

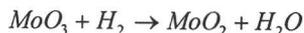
$$R_\infty = \frac{\text{Intensidad de luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de luz reflejada de la referencia}}$$

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron tomados en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

4.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La naturaleza y distribución de especies de níquel, cobalto, tungsteno y molibdeno presentes en los catalizadores soportados, así como las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con los soportes, pueden ser caracterizadas mediante esta técnica [30]. La técnica de TPR es muy sensible y sólo depende de las propiedades de reducibilidad de las especies a estudiar. Durante la prueba de TPR la muestra es expuesta a una corriente de Ar/H₂ y la temperatura es incrementada linealmente con respecto al tiempo. La respuesta del sistema al cambio de temperatura es monitoreada al medir distintos parámetros. A la temperatura de reducción de un sólido se registra un marcado consumo de H₂ y se representa por medio de una señal, y la temperatura a la cuál aparece dependerá de la naturaleza del sólido analizado.

En el caso del sistema de NiO y MoO₃, obtuvimos información acerca del estado de coordinación de las especies metálicas, su aglomeración y la fuerza de interacción con el soporte. Las reacciones que se llevan a cabo durante el TPR son:



Es decir, la reducción de Mo⁶⁺ (W⁶⁺) tiene lugar en dos etapas, de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ y de Mo⁴⁺ a Mo⁰, en tanto que la reducción de Ni²⁺ (Co²⁺) ocurre en una sola etapa [30].

Las etapas para realizar el experimento fueron:

- Pretratamiento de la muestra a 500°C en un flujo de aire para eliminar los gases adsorbidos.
- Enfriamiento en una corriente de Ar hasta temperatura ambiente.

Desarrollo Experimental

- Tratamiento de la muestra con una corriente de H₂ en Ar (70/30 V/V), elevándose la temperatura hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min, manteniéndose a 1000 °C por una hora, para posteriormente obtener el consumo de hidrógeno mediante la integración correspondiente de la señales.

El equipo utilizado para realizar este análisis es un ISRI RIG-100, equipado con un detector de conductividad térmica.

4.2.5 Resonancia Magnética Nuclear ³¹P MAS NMR

Este método se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia, en este proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. En esta técnica es necesario que el analito sea expuesto a un campo magnético con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción y se irradia con pulsos de radiofrecuencia en un intervalo de radiofrecuencias requerido según el núcleo al que se quiera llevar de un estado magnético de espín basal a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado basal, la muestra re-emite una señal, la cual es detectada por inducción electromagnética y procesada mediante una transformada de Fourier para dar lugar a una gráfica de frecuencia vs. intensidad.

Los cuatro núcleos que han sido de mayor interés para los científicos son ¹H, ¹³C, ¹⁹F y ³¹P. El número cuántico del espín para los cuatro núcleos mencionados es ½, lo que significa que cada núcleo tiene dos estados de espín que corresponden a I= +½ e I= -½.

El equipo que se utilizó para esta caracterización fue un espectrómetro Bruker ASX300, utilizando H₃PO₄ como referencia. Se utilizó una frecuencia de 121.5 MHz, con

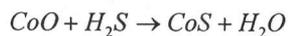
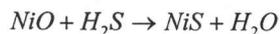
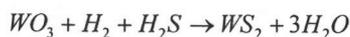
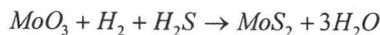
una velocidad de giro de 5 kHz y una duración de pulso de 4 μ s. El análisis se llevó a cabo a 25 °C.

4.3 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de un catalizador puede variar con su método de preparación, la naturaleza del soporte y las fases activas. Una vez que se obtuvo el catalizador, se evaluó su actividad catalítica. Para ello se dispuso realizar la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, llevándose a cabo en dos etapas: activación del catalizador y la reacción de HDS.

4.3.1 Activación del catalizador

La activación de un catalizador consiste en llevar las fases metálicas, de su estado oxidado, a su estado sulfurado. La sulfuración se llevó a cabo dentro de un reactor continuo de vidrio en forma de "U", ubicado dentro de un horno. Además se colocó un termopar para poder saber la temperatura del reactor mientras la activación tenía lugar. Las reacciones que se llevan a cabo durante esta activación son las siguientes, dependiendo del catalizador:



La activación se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se pesaron 0.15 g de catalizador.
- Se colocó el catalizador en el plato poroso del reactor.
- Se montó el reactor dentro del horno, revisando que no hubiera fugas.

Desarrollo Experimental

- Se colocó un termopar sobre el reactor, ajustándolo con fibra de vidrio y se cerró el horno.
- Se dejó pasar una corriente de N_2 (20 mL/min), mientras se daba inicio al programa establecido en el horno.
- Llegando a una temperatura de 150 °C, se alimentó una corriente de H_2S y H_2 (10 mL/min, 15% en volumen de H_2S) mientras subía la temperatura a 400 °C.
- Se mantuvo ese flujo de 10 mL/min a 400 °C por un periodo de 4 horas.
- Una vez transcurridas las 4 horas y con el mismo flujo, comenzó a descender la temperatura hasta 150 °C.
- Llegando a 150 °C se cambió el flujo de H_2S y H_2 , por el flujo de N_2 , hasta llegar a temperatura ambiente.

Ya sulfurado el catalizador es muy importante mantenerlo dentro de una atmósfera inerte para evitar que se oxide.

4.3.2 Reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Esta reacción se llevó a cabo dentro de un reactor tipo Batch de alta presión, marca Parr, modelo 4531, serie 8561. El reactor fue operado a 1000 psi y 300°C con agitación constante, durante un periodo de 8 horas.

Se colocaron 40 mL de la solución de 4,6-DMDBT en hexadecano (500 ppm de azufre). Se retiró el catalizador del reactor en forma de "U" y se procedió a vaciarlo dentro del reactor tipo Batch. Una vez en el reactor, se evacuó el aire con la ayuda de una corriente de Ar (30 mL/min) durante 30 segundos. Una vez desplazado el aire, se cerró el reactor y se presurizó con H_2 hasta 500 psi, después se purgó evacuando el H_2 que antes habíamos alimentado al reactor. Ya purgado se volvió a presurizar con H_2 , pero esta vez hasta 700 psi

Desarrollo Experimental

y se colocó en su base. Una vez en su base se comenzó con la agitación constante y se elevó la temperatura a 300 °C, incrementándose la presión hasta 1000 psi.

Para el análisis de los productos de la reacción de HDS se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC. de inyección automática y columna capilar HP-1. Dicho cromatógrafo fue operado bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura inicial del horno: 90 °C
- Temperatura final del horno: 200°C
- Velocidad de calentamiento del horno: 20 °C/min
- Temperatura del inyector: 180 °C.
- Temperatura del detector: 225 °C.
- Flujo de aire: 400 mL/min.
- Flujo de N₂: 14 mL/min.
- Flujo de H₂: 40 mL/min.
- Flujo de He: 1 mL/min.
- Presión de la columna: 150 kPa.

5. Resultados

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de caracterización a las que fueron sometidos los catalizadores.

5.1 Fisisorción de N₂

Una vez realizada la fisisorción de N₂, se obtuvieron las siguientes propiedades texturales:

Muestra	Área (m ² /g)		Volumen (cm ³ /g)		Diámetro de poro (Å)
	Específica	Microporo	Total	Microporo	
SBA-15 (soporte)	881	121	1.219	0.045	85
HPW/SBA-15	733	104	1.044	0.039	83
NiPW/SBA-15	690	88	0.964	0.032	85
CoPW/SBA-15	678	96	0.958	0.036	86
HPMo/SBA-15	780	112	1.102	0.042	86
NiPMo/SBA-15	734	88	1.039	0.032	85
CoPMo/SBA-15	718	79	1.022	0.028	88

Tabla. 5.1 Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores.

Como podemos ver, los valores de las propiedades texturales del soporte SBA-15 como área específica y de microporo están dentro de lo reportado en la literatura [12, 20, 33, 34]. También se puede observar que existe una disminución de área específica y de microporo, como consecuencia de la incorporación de especies metálicas, siendo en la incorporación del tungsteno donde más disminuyen dichos valores. Adicionalmente se

observa abatimiento en los valores del volumen de poro y microporo, una vez más, la disminución es mayor para los catalizadores con tungsteno.

También podemos ver que, cuando se incorpora níquel a los catalizadores, la magnitud del abatimiento tanto en área específica y de microporo, como en el volumen de poro y microporo, es menor que cuando se le impregna cobalto.

Muestra	% de Área		% de Volumen	
	Específica	Microporo	Mesoporo	Microporo
SBA-15 (soporte)	100	100	100	100
HPW/SBA-15	83.2	85.8	85.7	88.2
NiPW/SBA-15	78.3	72.1	79.1	71.6
CoPW/SBA-15	77.0	78.7	78.6	80.6
HPMo/SBA-15	88.5	92.6	90.4	94.7
NiPMo/SBA-15	83.2	72.1	85.2	70.4
CoPMo/SBA-15	81.5	65.3	83.9	63.4

Tabla 5.2 Disminución de área específica y de microporo, volumen de mesoporo y microporo de los catalizadores preparados, con respecto al soporte inicial SBA-15.

En la tabla 5.2, el SBA-15 presenta porcentajes del 100% en área y volumen debido a que es éste el material donde se incorporaron las especies metálicas, reflejándose ello en la disminución del porcentaje de área y volumen para cada catalizador.

La disminución del área específica tras la incorporación de los HPAs es mayor en el caso de la incorporación del HPW, descendiendo un 16.8 %, mientras que tras la incorporación del HPMo, el área un disminuye un 11.5 % con respecto a la del soporte. El abatimiento en el área específica de los catalizadores es menor cuando se incorporan los promotores Co o Ni, siendo del orden del 5-7%

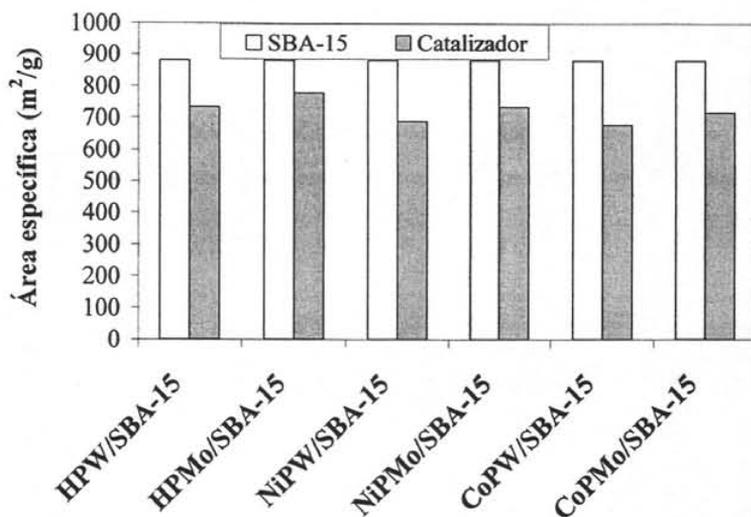


Fig. 5.1 Gráfico comparativo entre área específica del soporte, SBA-15, y los catalizadores.

En la figura 5.1 se puede observar la magnitud de la disminución del área específica al ser incorporadas las fases metálicas, siendo los catalizadores de molibdeno los que poseen una mayor área específica. Se observa que la disminución de área específica al ser incorporado el Ni o Co es muy similar donde los catalizadores que presentan una área específica ligeramente mayor son los catalizadores promovidos por Ni.

La disminución de volumen total de poro es muy similar a la obtenida en el área específica, tal y como se puede ver en la figura 5.2, donde, de nueva cuenta, los catalizadores que poseen Mo son los que presentan un volumen de poro mayor que los catalizadores con W incorporado.

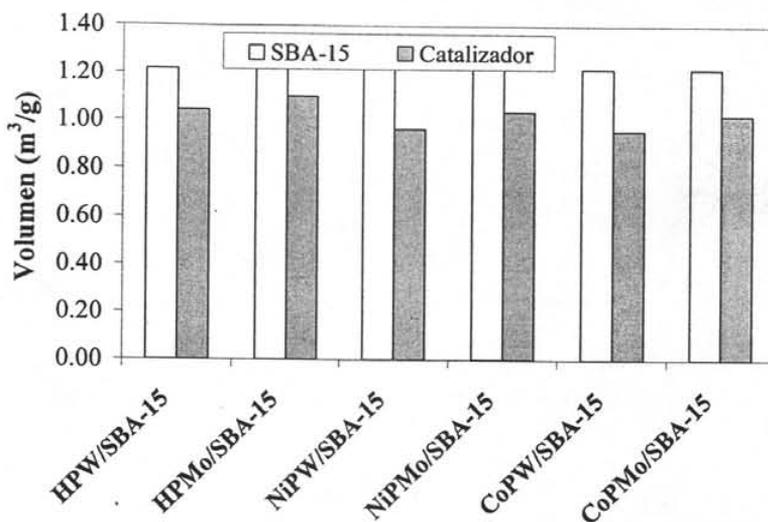


Fig. 5.2 Grafico comparativo entre el volumen de poro del soporte, SBA-15, y los catalizadores.

Otra de las propiedades que se ha mencionado en la tabla 5.1, es el diámetro de poro. En las figuras 5.3 y 5.4 se puede observar que los diámetros de poro del soporte y de los catalizadores tienen valores muy semejantes.

La figura 5.3 muestra la distribución de volumen de poro por tamaño para el soporte SBA-15 y para los catalizadores con base en W (HPW/SBA-15, NiPW/SBA-15 y CoPW/SBA-15). Por su parte, la figura 5.4 muestra la distribución de volumen de poro por tamaño para los catalizadores con base en Mo (HPMo/SBA-15, NiPMo/SBA-15 y CoPMo/SBA-15) y para el soporte SBA-15. En ambas figuras el intervalo en el valor del diámetro de poro para los catalizadores se encuentra entre 85 y 88 Å.

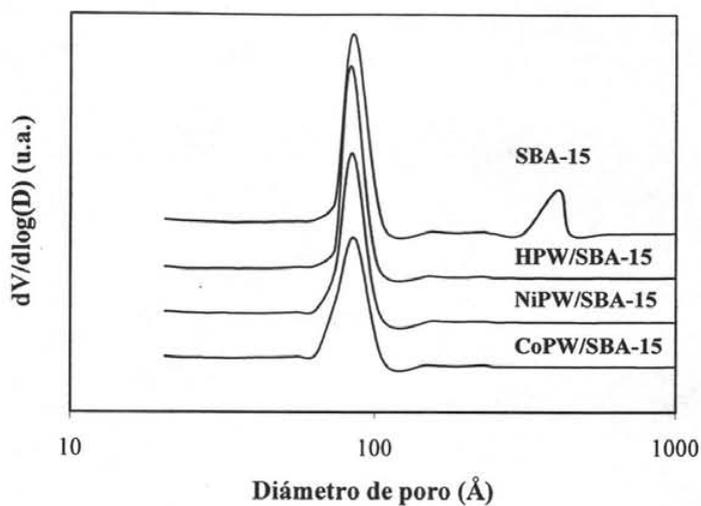


Fig. 5.3 Distribución de volumen de poro por tamaño que presentan el soporte, SBA-15, y los catalizadores con base en W.

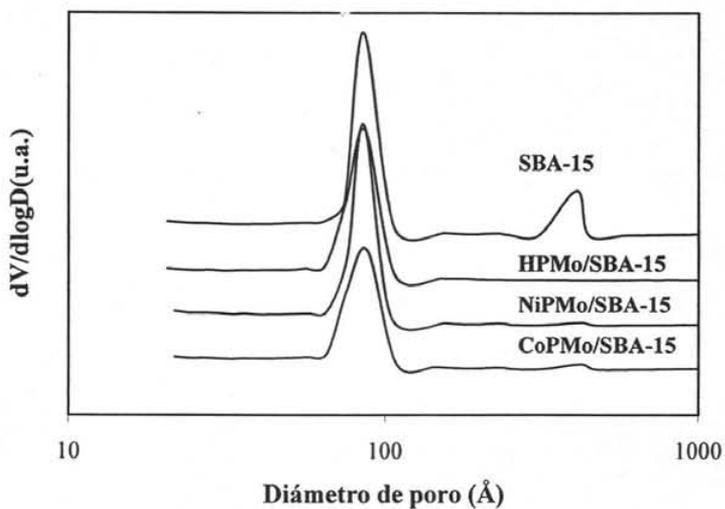


Fig. 5.4 Distribución de volumen de poro por tamaño que presentan el soporte, SBA-15, y los catalizadores con base en Mo.

En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran las isothermas de adsorción - desorción de N_2 que presentan el SBA-15 y los catalizadores soportados sobre SBA-15.

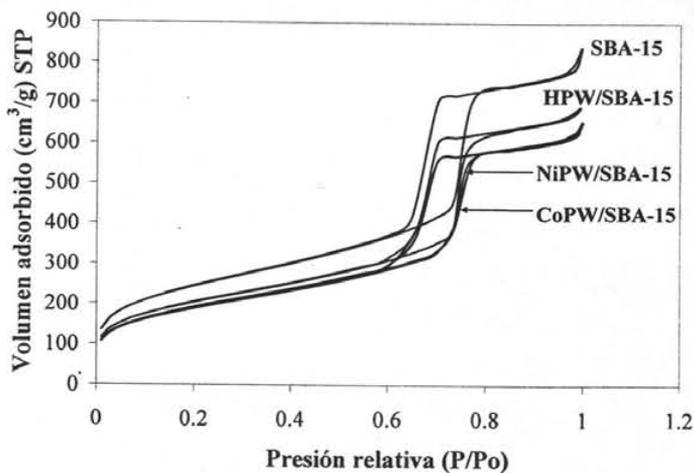


Fig. 5.5 Isothermas de adsorción - desorción de N_2 que presentan el soporte SBA-15 y los catalizadores HPW/SBA-15, NiPW/SBA-15 y CoPW/SBA-15.

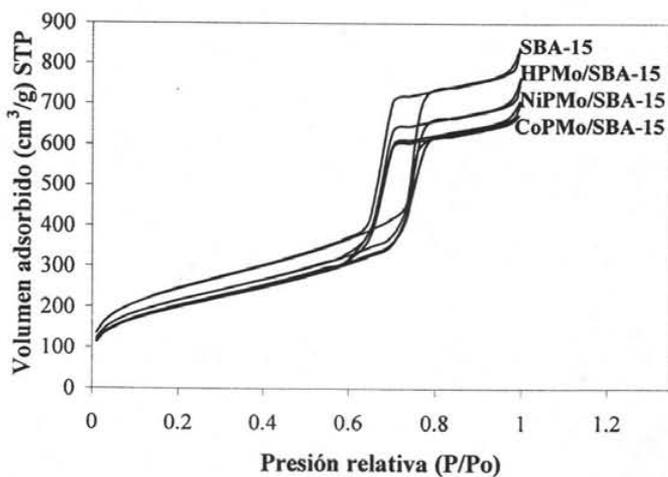


Fig. 5.6 Isothermas de adsorción - desorción de N_2 que presentan el soporte SBA-15 y los catalizadores HPMo/SBA-15, NiPMo/SBA-15 y CoPMo/SBA-15.

Las isotermas que se presentan en las figuras 5.5 y 5.6 muestran la forma característica para las isotermas tipo IV, según la clasificación de BET. La gran cantidad de N_2 adsorbido ($100 - 150 \text{ cm}^3/\text{g}$) que se obtiene a presión relativa pequeña ($P/P_0 \approx 0.01$) indica que hay la presencia de microporos, además de tener un material mesoporoso, lo que se confirma por la histéresis, que corresponde a los poros cilíndricos que no son totalmente regulares.

El comportamiento de las isotermas en términos del volumen adsorbido es muy parecido en ambas figuras. Se aprecia una disminución del volumen adsorbido tras la incorporación de los óxidos metálicos, siendo las isotermas de los catalizadores con Mo las que presentan un volumen adsorbido mayor, en comparación con las de W que presentan un valor de volumen adsorbido más bajo.

5.2 Difracción de Rayos X de polvos

Una vez caracterizados los catalizadores con este método se obtuvieron los difractogramas mostrados en las figuras 5.7 y 5.8

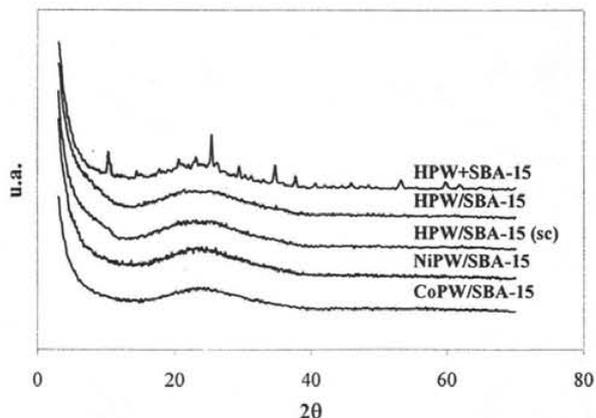


Fig. 5.7 Patrones de difracción de Rayos X de polvos para los catalizadores con base en W y la mezcla mecánica de HPW con SBA-15. HPW/SBA-15(sc) – corresponde a la muestra HPW/SBA-15 secada a $100^\circ\text{C}/12\text{h}$, pero no calcinada.

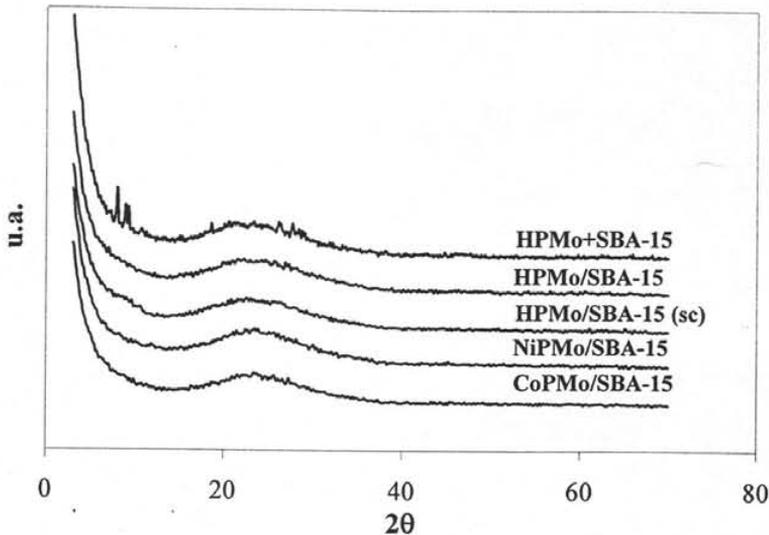


Fig. 5.8 Patrón de difracción de Rayos X para los catalizadores con base en Mo y la mezcla mecánica de HPMo con SBA-15. HPMo/SBA-15(sc) – corresponde a la muestra HPMo/SBA-15 secada a 100°C/12h, pero no calcinada.

En la figura 5.7 podemos observar que el HPW impregnado sobre SBA-15, calcinado y sin calcinar, no presenta formación de fases cristalinas, manteniendo ese mismo comportamiento una vez incorporado Ni y Co. El comportamiento continuo del patrón de difracción nos indica que hay una muy buena dispersión de las fases metálicas.

Un comportamiento similar es el que se observa en la figura 5.8, donde se presenta el patrón de difracción de los catalizadores con base en Mo. En el caso del difractograma de CoPMo/SBA-15, se puede observar la presencia de trazas de óxido de molibdeno ortorrómbico cerca de 28° de 2θ, pero la señal de esta fase es tan débil que se podría confundir con ruido.

5.3 Difracción de Rayos X de ángulos bajos

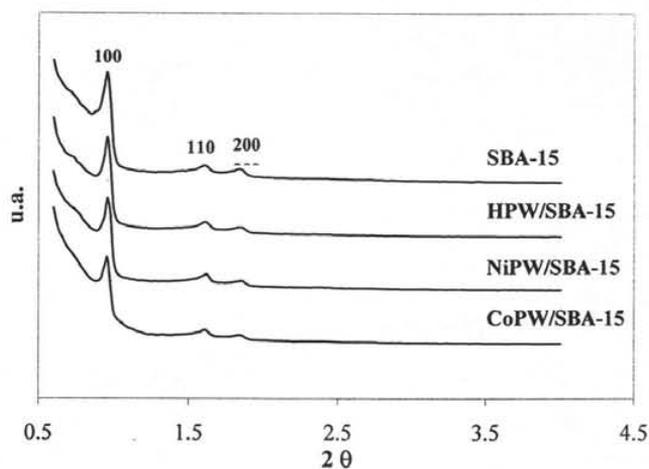


Fig. 5.9 Patrones de difracción de Rayos X de ángulos bajos para los catalizadores con base en W y el soporte SBA-15.

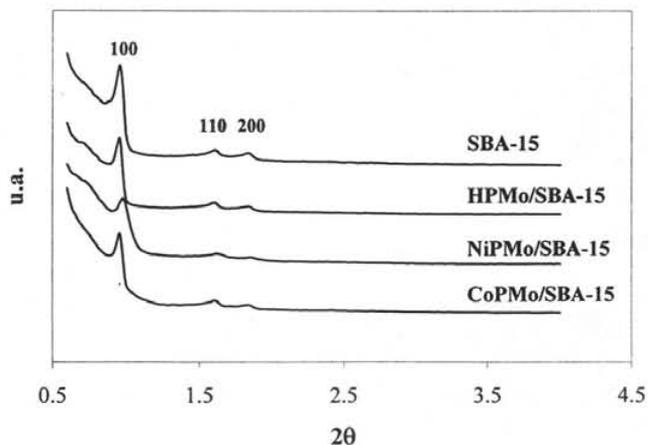


Fig. 5.10 Patrones de difracción de Rayos X de ángulos bajos para los catalizadores con base en Mo y el soporte SBA-15.

En las figuras 5.9 y 5.10 se muestran los patrones de difracción de Rayos X de ángulos bajos para el SBA-15 y para los catalizadores impregnados con los HPA correspondientes, además de los catalizadores impregnados con Ni y Co. En la figura 5.9 se observa claramente que el soporte presenta una estructura hexagonal bidimensional $p6mm$ ya que presenta señales cerca de los valores 1° , 1.6° y 1.8° en la escala 2θ . La estructura hexagonal no se modifica una vez incorporadas las fases metálicas (Mo o W) y los promotores (Ni o Co), por lo que se puede decir que los óxidos han sido dispersados de manera uniforme y no se pierde el arreglo ordenado del soporte mesoporoso SBA-15.

Por su parte, los catalizadores con base en HPMo, NiPMo y CoPMo, tampoco producen cambios en la estructura hexagonal que tiene el soporte SBA-15, como se observa en la figura 5.10, manteniéndose los picos cerca de 1° , 1.6° y 1.8° , con la misma intensidad.

Utilizando los datos de DRX de ángulos bajos se pudo determinar el parámetro de celda unitaria del material SBA-15 (a_0), el cual está relacionado con la distancia entre planos d_{100} mediante la ecuación:

$$a_0 = \frac{2}{3} d_{100}$$

El espesor de pared (δ) del material SBA-15 fue calculado con base en valores de a_0 y diámetro de poro (D_p) determinado por fisisorción de N_2 , de la siguiente manera:

$$\delta = a_0 - D_p$$

Los datos estructurales del soporte y catalizadores se presentan en la tabla 5.3.

Muestra	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	D_p (Å)	δ (Å)
SBA-15	91.94	106	85	21
HPW/SBA-15	91.94	106	83	23
NiPW/SBA-15	91.94	106	85	22
CoPW/SBA-15	91.94	106	86	20
HPMo/SBA-15	91.94	106	86	20
NiPMo/SBA-15	90.07	104	85	19
CoPMo/SBA-15	91.94	106	88	19

Tabla 5.3 Características estructurales de SBA-15 y catalizadores soportados en SBA-15.

En la tabla 5.3 se observa que el parámetro de celda que presenta el soporte SBA-15 no sufre modificaciones en los catalizadores una vez incorporadas las especies metálicas y los promotores. Por su parte el espesor de pared del material SBA-15 aumenta tras la incorporación de las especies metálicas y de los promotores, mientras que el diámetro se ve reducido.

5.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de DRS ayudan a identificar las especies de los óxidos metálicos que tenemos presentes en los catalizadores.

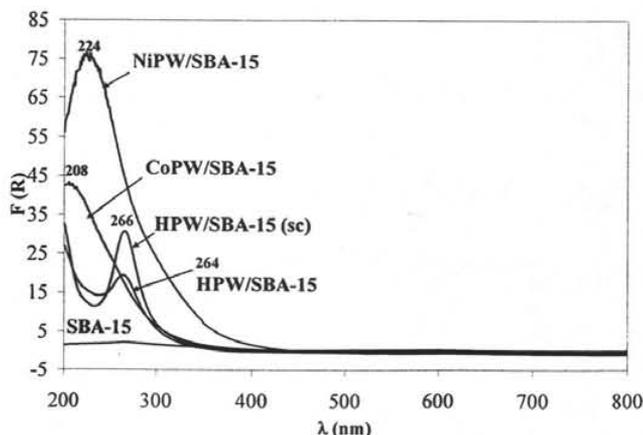


Fig. 5.11 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte SBA-15 y de los catalizadores con base en W.

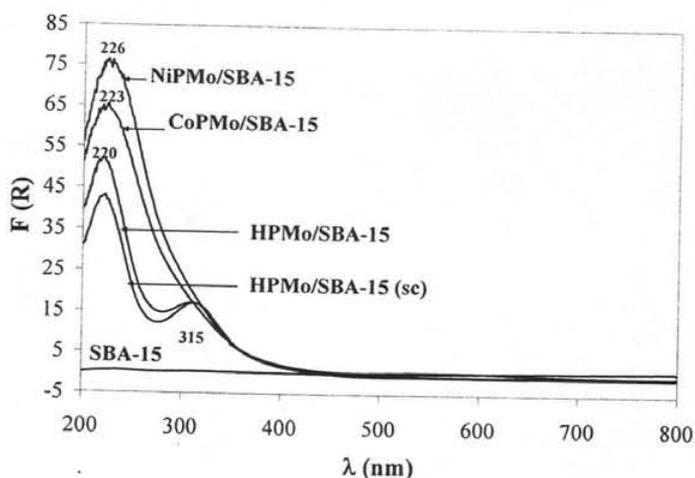


Fig. 5.12 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte SBA-15 y de los catalizadores con base en Mo.

El tungsteno, en estado de oxidación 6+, se puede encontrar coordinado de dos formas distintas, a las cuales corresponden las siguientes bandas.

- Tungsteno tetraédrico; ≈ 250 nm.
- Tungsteno octaédrico; 260 - 370 nm.

Ambas especies presentan una banda en 200 – 230 nm.

En la figura 5.11 podemos observar que los catalizadores impregnados con HPW, calcinado y sin calcinar, presentan tungsteno de tipo octaédrico, al igual que los catalizadores promovidos por Co o Ni. Por su parte los catalizadores con Co o Ni, presentan el primer pico común a ambos tipos de tungsteno (cerca a 205-220 nm) que corresponde a politungstato y un pequeño hombro cerca de 265 nm, lo que nos indica que en esos catalizadores el tungsteno octaédrico ha sido dispersado de mejor manera. La señal en aproximadamente 267 nm fue observada en los espectros de DRS de soluciones de ácido

fosfotúngstico en metanol y fue atribuido a las especies de HPW dispersas (a diferencia de la señal en ≈ 310 nm que se observa para el ácido HPW puro en su forma cristalina, fig., 5.13) [35].

Por su parte, el molibdeno en estado de oxidación 6+, se puede encontrar coordinado de dos formas distintas, a las cuales se asignan las siguientes bandas:

- Molibdeno tetraédrico; 250-280 nm.
- Molibdeno octaédrico; 300-350 nm.

En este caso también ambas especies de Mo presentan la segunda banda de absorción alrededor de 200 – 230 nm.

En la figura 5.12 se observa que catalizadores impregnados con HPMo, calcinado y sin calcinar, presentan el tipo de molibdeno octaédrico. Por su parte los catalizadores que además tienen Co o Ni, presentan el primer pico común a ambos tipos de molibdeno (cerca de 225 nm, polimolibdatos) y un pequeño hombro cerca de 315 nm, lo que nos indica que en presencia de promotores el molibdeno octaédrico ha sido dispersado de mejor manera que en el catalizador HPMo/SBA-15 sin promotor.

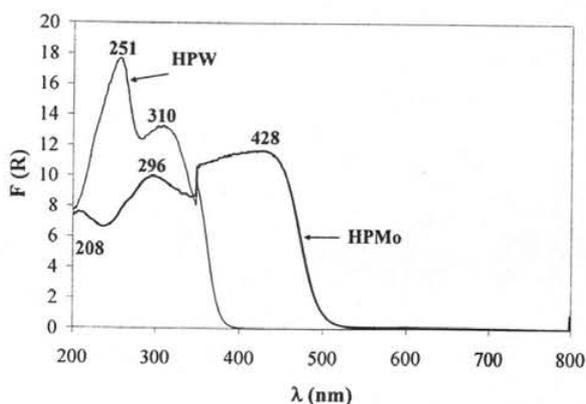


Fig. 5.13 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los HPA no soportados; HPW y HPMo.

En la figura 5.13 se presentan los espectros de reflectancia difusa para los HPAs puros; HPW y HPMo. En los espectros de los catalizadores preparados con base en HPW y HPMo se percibe un corrimiento en la aparición de las señales al compararlas con los espectros de los ácidos puros presentados en la figura 5.13, lo que habla de una muy buena dispersión de las fases metálicas sobre el soporte SBA-15.

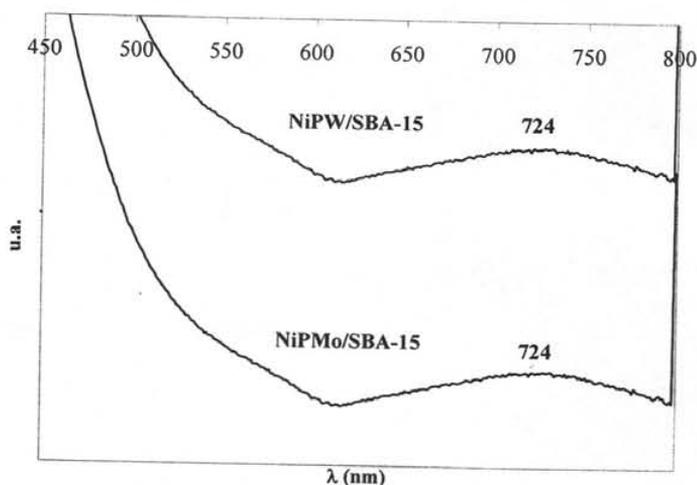


Fig. 5.14 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores promovidos por Ni.

En la figura 5.14 se presentan los espectros DRS para los catalizadores preparados con base en HPAs y promovidos por Ni, observándose la señal para Ni^{2+} octaédrico cerca de 725 nm. En la literatura se reportan señales de Ni^{2+} octaédrico cerca de 720 nm cuando éste está soportado sobre alúmina [36].

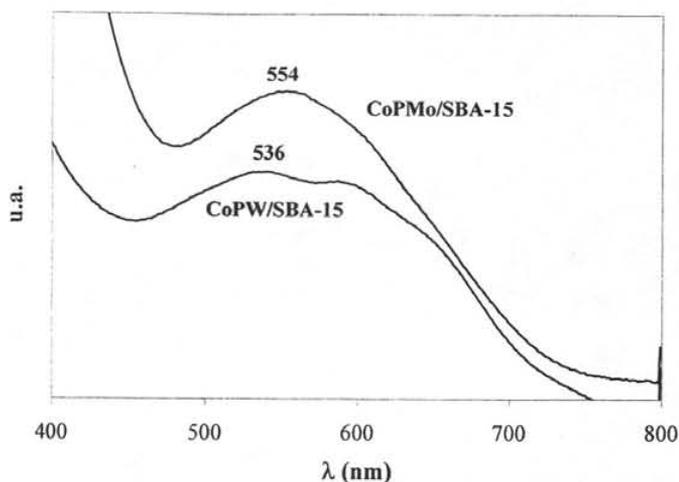


Fig. 5.15 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores promovidos por Co.

La figura 5.15 muestra los espectros DRS para los catalizadores preparados con base en HPAs y promovidos por Co, soportados sobre SBA-15. Aquí se distingue la presencia de Co^{2+} en un intervalo de 530-560 nm. La literatura reporta la presencia de Co^{2+} octaédrico cerca de 530 nm cuando se utiliza alúmina como soporte [37], lo que hace suponer una mejor dispersión del promotor Co sobre SBA-15.

5.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

El estudio de la temperatura a la cual una especie es reducida es muy importante para fines de su activación.

En la figura 5.16, el HPW presente en la mezcla mecánica con SBA-15 se reduce a 705°C. Cuando el HPW se deposita sobre SBA-15, el pico de reducción se desplaza a 667°C lo que puede deberse a una mejor dispersión de este ácido en la superficie del SBA-15. La adición de Ni y Co a este catalizador de HPW afecta de manera diferente la reductibilidad de las especies de W. La adición del Ni disminuye la temperatura de

reducción significativamente hasta 409°C, mientras que la adición de Co produce el efecto contrario aumentando la temperatura de reducción hasta 810 °C

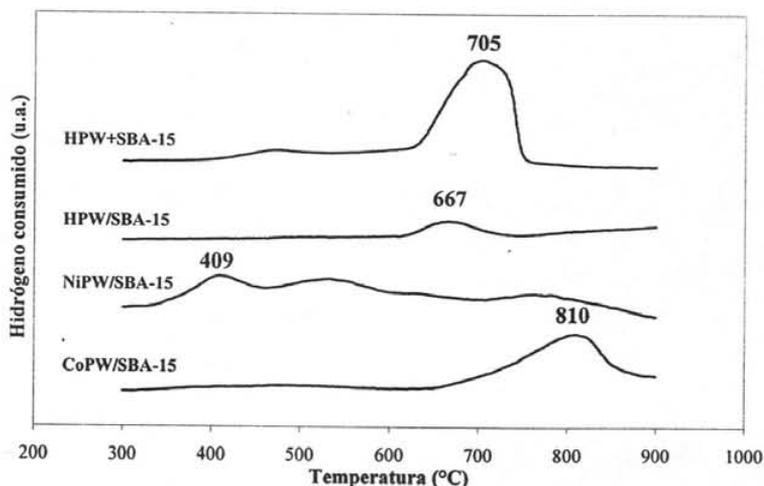


Fig. 5.16 Termogramas de TPR para la mezcla HPW+SBA-15, y para los catalizadores HPW/SBA-15, NiPW/SBA-15 y CoPW/SBA-15.

La figura 5.17 muestra la temperatura de reducción del HPMo presente en la mezcla mecánica con un valor de 785°C, siendo la temperatura de reducción de esta mezcla mayor que la que presentó la mezcla mecánica HPW+SBA-15. Una vez depositado el HPMo sobre el SBA-15, el pico de reducción se desplaza a 544°C lo que puede deberse a una mejor dispersión del ácido en la superficie del soporte. La adición de los promotores Ni y Co a este catalizador de HPMo afecta la reductibilidad de las especies de Mo de manera similar, disminuyendo en el caso de Ni hasta 422°C y a 521°C en el caso de Co.

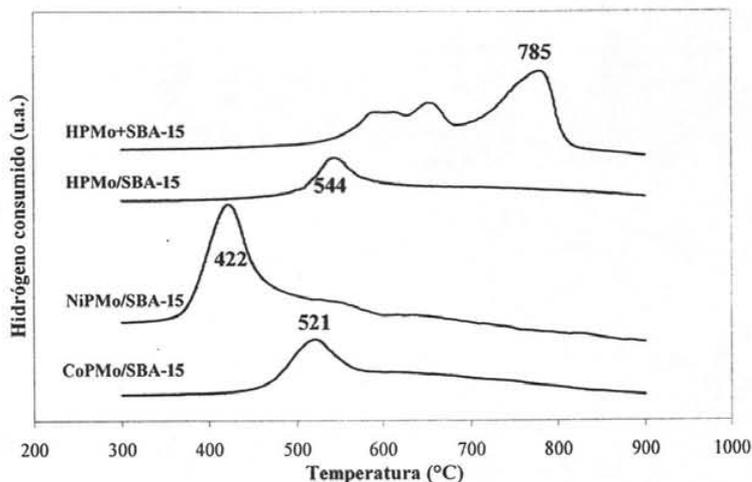


Fig. 5.17 Termogramas de TPR para la mezcla HPMo+SBA-15, y para los catalizadores HPMo/SBA-15, NiPMo/SBA-15 y CoPMo/SBA-15.

La literatura reporta tres zonas principales de reducción para catalizadores de Mo promovidos con Ni [30], que corresponden a distintas especies de Mo presentes en el catalizador.

1ª etapa de reducción del Mo en coordinación octaédrica, ya sea en bicapas o en especies poliméricas; 300 - 500°C.

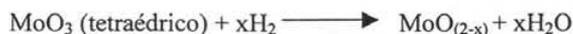


1ª etapa de reducción de MoO₃ cristalino; 580 °C.



2ª etapa de reducción de Mo octaédrico, polimérico y cristalino y primera etapa de reducción de Mo tetraédrico; 600 - 900°C.





En el termograma del catalizador NiPMo/SBA-15 se aprecia la señal en 422°C, lo que nos indica una reducción de Mo octaédrico disperso. Por su parte los demás catalizadores con base en Mo, presentan señales de reducción dentro del intervalo de reducción de Mo octaédrico polimérico.

5.6 Resonancia magnética nuclear ^{31}P MAS NMR

Las siguientes figuras, 5.16 y 5.17, muestran los espectros de resonancia magnética de ^{31}P de los catalizadores impregnados con HPW y HPMo, calcinados y sin calcinar, además del espectro de los catalizadores promovidos con Ni.

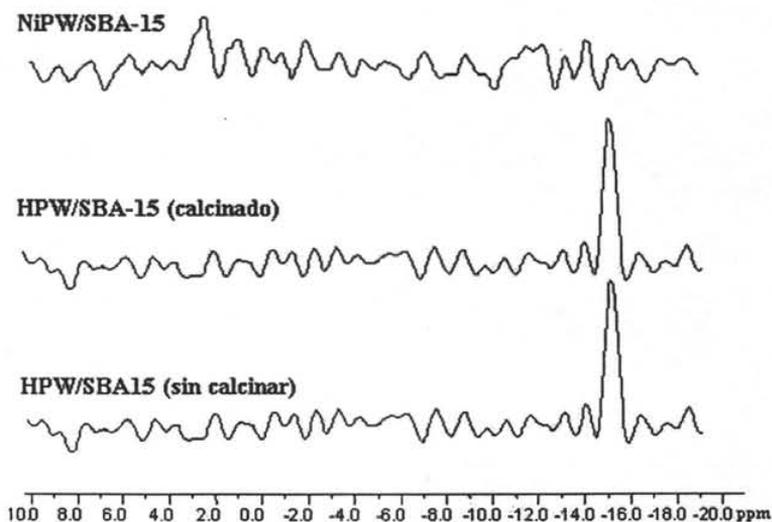


Fig. 5.18 Espectros de ^{31}P NMR de los catalizadores NiPW/SBA-15, HPW/SBA-15 (calcinado) y HPW/SBA-15 (sin calcinar).

La señal en ≈ -15 ppm que se observa en los espectros de la figura 5.18 corresponde al átomo de fósforo dentro de la estructura del ácido fosfotúngstico. En esta figura se observa que no hubo corrimiento en el desplazamiento químico donde aparece la señal del catalizador HPW calcinado con respecto al HPW sin calcinar, lo que nos indica que el ambiente químico alrededor del fósforo no se modifica debido a la calcinación.

En cuanto al efecto de la adición de Ni en el ambiente químico de fósforo, éste no se pudo ver claramente en el espectro debido a dos razones; baja concentración de fósforo debido a una dilución adicional, por las especies de Ni y dificultad mayor en adquisición del espectro en presencia de Ni.

En el caso de los catalizadores HPMo/SBA-15 calcinado y HPMo/SBA-15 sin calcinar, se observa en la figura 5.19 que nuevamente conserva la estructura del ácido, a pesar de haber sido calcinado. En este caso la señal de fósforo dentro de la estructura del ácido fosfomolibdico aparece en -3.5 ppm, aproximadamente. Esta misma señal también se pudo detectar en el catalizador promovido con Ni. En el caso del NiPMo/SBA-15, sí aparece una señal cerca de -3.5 ppm, señal que también aparecía en los catalizadores HPMo/SBA-15 calcinado y sin calcinar.

El hecho de que se conserve la estructura de los ácidos utilizados como precursores de la fase activa de Mo o W en ambos casos, se debe a que la temperatura de calcinación fue más baja (350°C) que la temperatura de descomposición de los ácidos reportada en la literatura (HPW: 465°C y HPMo: 375°C) [32]. También la naturaleza química del soporte seleccionado (sílice) fue adecuada para poder soportar las especies del tipo Keggin sin descomponerlas.

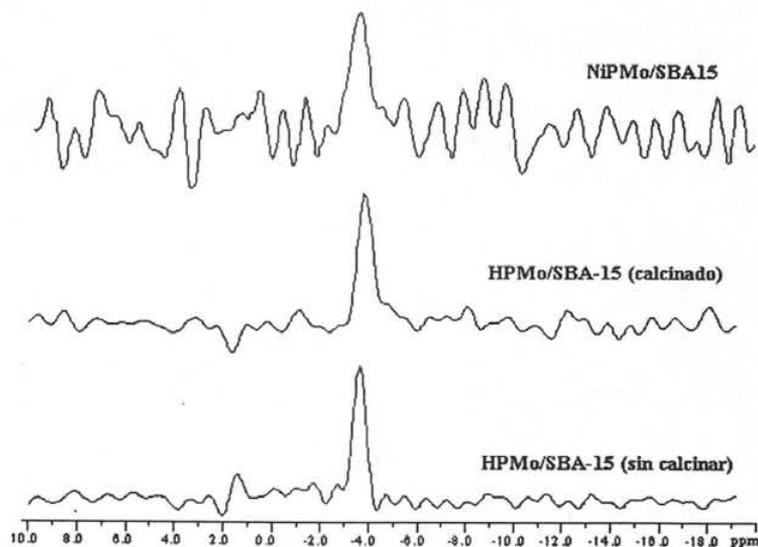


Fig. 5.19 Espectros de ^{31}P NMR de los catalizadores NiPMo/SBA-15, HPMo/SBA-15 (calcinado) y HPMo/SBA-15 (sin calcinar).

5.7 Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

La reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT es parte fundamental para estudiar el comportamiento catalítico que tienen los catalizadores que se prepararon. Los resultados que se obtuvieron de la reacción están reportados en la tabla 5.3.

Catalizador	% de conversión del 4,6-DMDBT								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
HPW/SBA-15	0	6	7	9	13	17	20	23	29
HPMo/SBA-15	0	9	14	19	26	32	37	42	46
NiPW/SBA-15	0	12	26	40	53	65	77	85	91
NiPMo/SBA-15	0	21	27	43	49	56	64	72	79
CoPW/SBA-15	0	10	14	17	20	23	25	28	30
CoPMo/SBA-15	0	7	12	20	26	33	39	49	55

Tabla. 5.4 Conversión de 4,6-DMDBT en la reacción de HDS a lo largo de un periodo de 8 horas.

Como se puede observar en la tabla 5.4, la actividad catalítica que presentan los catalizadores promovidos por Ni es mayor que la del resto de los catalizadores. En el caso de los catalizadores HPW/SBA-15 y CoPW/SBA-15, se presenta una actividad catalítica inferior que los catalizadores HPMo/SBA-15 y CoPMo/SBA-15, respectivamente.

Los resultados anteriores muestran dos comportamientos principales:

1. La adición de un promotor (Ni o Co) aumenta la actividad catalítica, siendo Ni el que muestra mejores resultados.
2. Los catalizadores de W no promovido y promovido por Co, muestran una actividad más baja que los similares de Mo, pero la combinación Ni-W parece tener un efecto sinérgico en la actividad del catalizador, obteniendo la conversión más alta.

En las figuras 5.20 y 5.21 se puede ver claramente cómo es que, al utilizar un promotor, los catalizadores HPW/SBA-15 y HPMo/SBA-15 experimentan un aumento en su actividad catalítica, siendo el Ni el que más ayudó a mejorar su actividad catalítica, en tanto que la aportación del Co fue mínima.

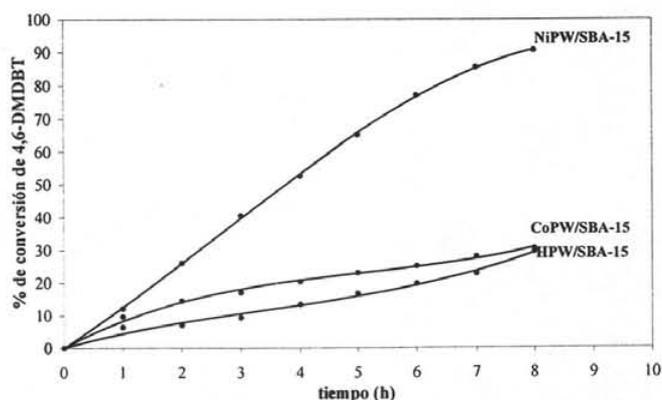


Fig. 5.20 Comportamiento catalítico durante la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de NiPW/SBA-15, CoPW/SBA-15 y HPW/SBA-15.

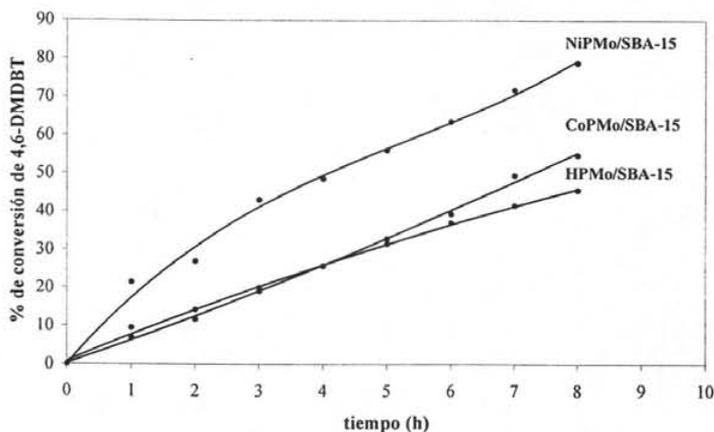


Fig. 5.21 Comportamiento catalítico durante la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de NiPMo/SBA-15, CoPMo/SBA-15 y HPMo/SBA-15.

Una vez estudiadas las actividades de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se realizó un análisis de la distribución de productos a una misma conversión para determinar qué ruta de reacción es más favorecida.

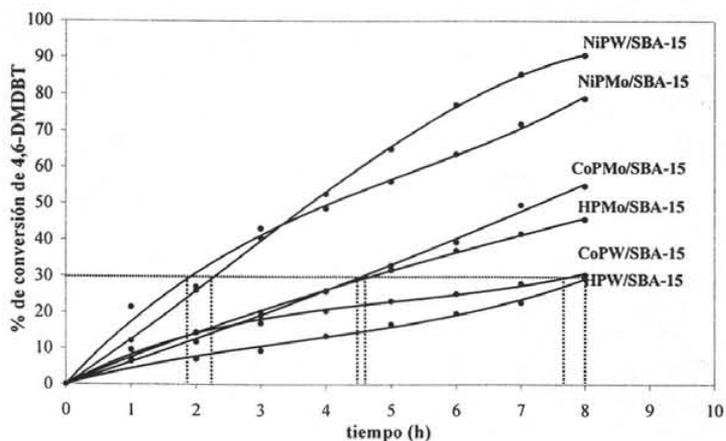


Fig. 5.22 Actividad catalítica de los catalizadores y tiempos en que alcanzan una conversión dada (30%).

La conversión a la cual se compara la actividad catalítica de los catalizadores debe estar presente en todos los catalizadores, por lo que se compararon las distribuciones de productos presentes a una conversión del 30 %. (Figura 5.22). Como se puede ver, la conversión de 30% se presenta a distintos tiempos para los diferentes catalizadores, debido a que todos ellos presentan actividades catalíticas distintas.

Una vez obtenida la distribución de productos presentes a la conversión de 30%, se revisó la selectividad que presentó cada uno de los catalizadores, para lo cual fue necesario obtener el porcentaje en peso de los productos de la reacción de HDS y tomar los productos principales para cada ruta de hidrodesulfuración; 3,3'-dimetildifenilo (DMDF) para desulfuración directa (DDS) y metilciclohexiltolueno (MCHT) para la hidrodesulfuración vía hidrogenación (HYD).

Catalizador	% en peso		Selectividad
	MCHT	DMDF	HYD/DDS
HPW/SBA-15	3.62	0.98	3.71
HPMo/SBA-15	6.65	1.375	4.84
NiPW/SBA-15	15.30	3.35	4.57
NiPMo/SBA-15	15.80	2.05	7.71
CoPW/SBA-15	12.45	3.65	3.41
CoPMo/SBA-15	11.85	5.43	2.18

Tabla 5.5 Porcentaje en peso de los productos que se tomaron como referencia para las rutas de HYD (MCHT) y DDS (DMDF), presentes a una conversión de 30% del 4,6-DMDBT y selectividad presente en cada uno de los catalizadores utilizados.

Como se puede ver en la tabla 5.5, todos los catalizadores preparados tienden hacia la ruta de HYD, siendo el catalizador NiPMo/SBA-15 el que más favorece esta ruta y el catalizador CoPMo/SBA-15 el que menos la favorece.

Otro comportamiento observado es que los catalizadores HPMo/SBA-15 y NiPMo/SBA-15 tienen una mayor selectividad hacia HYD que los catalizadores

HPW/SBA-15 y NiPW/SBA-15, respectivamente, pero el catalizador CoPMo/SBA-15 no observa el mismo comportamiento, presentando una menor selectividad que el catalizador CoPW/SBA-15.

En la figura 5.23 se pueden ver los diferentes productos de la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT, siendo el 3,3'-dimetildifenilo (DMDF) y el metilciclohexiltolueno (MCHT) los productos a partir de los cuáles se calcularon las selectividades de cada catalizador. Además de estos dos productos, se pueden tener productos intermedios como DMDCH, THDMDBT y HHDMDBT, entre otros.

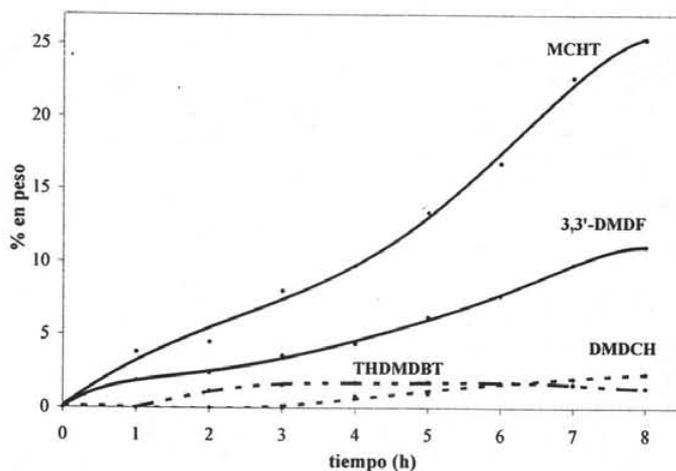


Fig. 5.23 Distribución de productos obtenidos utilizando el catalizador CoPMo/SBA-15 en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, a lo largo de un periodo de 8 horas.

A continuación se muestran resultados obtenidos con catalizadores preparados a partir de los precursores convencionales; sales de amonio, metatungstato y heptamolibdato promovidos por Ni.

Catalizador	% de conversión de 4,6-DMDBT								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
NiW/SBA-15	0	16	19	27	32	37	44	49	54
NiMo/SBA-15	0	10	21	31	38	46	54	59	65

Tabla 5.6 Conversión de 4,6-DMDBT dentro de la reacción de HDS utilizando los catalizadores preparados en el laboratorio a partir de metatungstato y heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel.

En las figuras 5.24 y 5.25 se muestra gráficamente la diferencia de actividad catalítica, en términos conversión, que se presenta entre los catalizadores preparados a partir de sales de amonio, promovidos por Ni y los catalizadores preparados a partir de HPAs, promovidos por Ni.

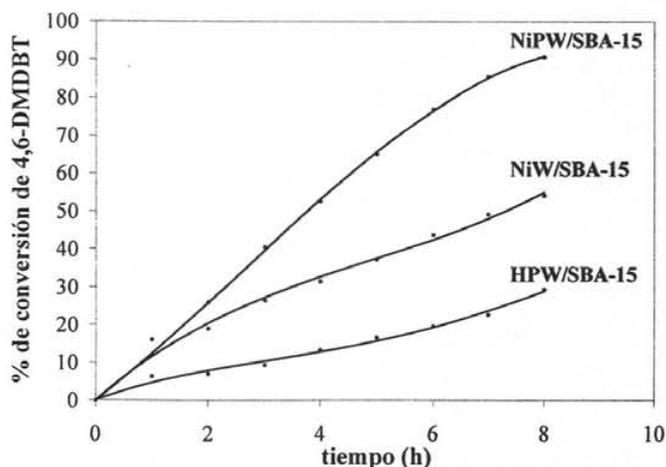


Fig. 5.24 Conversión de 4,6-DMDBT utilizando los catalizadores NiPW/SBA-15, NiW/SBA-15 y HPW/SBA-15 a lo largo de un periodo de ocho horas.

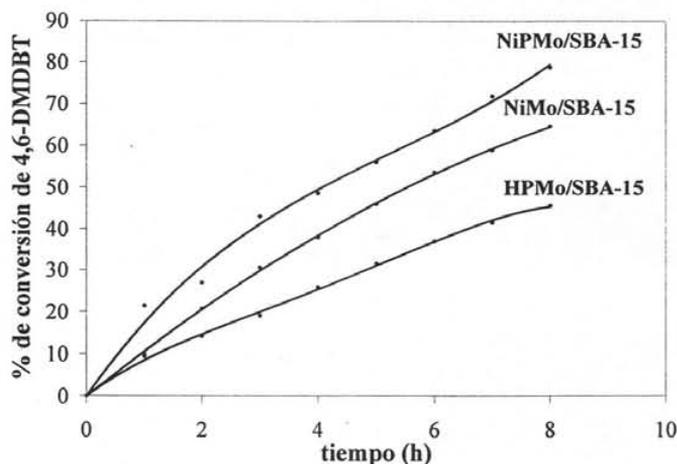


Fig. 5.25 Conversión de 4,6-DMDBT utilizando los catalizadores NiPMo/SBA-15, NiMo/SBA-15 y HPMo/SBA-15 a lo largo de un periodo de ocho horas.

Es necesario saber qué ruta de hidrodesulfuración favorecen los catalizadores preparados a partir de sales de amonio, por lo que se calculó su selectividad obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 5.7

Catalizador	% en peso		Selectividad
	MCHT	DMDF	MCHT/DMDF
NiW/SBA-15	5.48	2.91	1.88
NiMo/SBA-15	10.01	2.3	4.35

Tabla 5.7 Porcentaje en peso de los productos que se tomaron como referencia para las rutas de hidrogenación (MCHT) y desulfuración directa (DMDF), presentes a una conversión de 30% del 4,6-DMDBT y selectividad presente en cada uno de los catalizadores utilizados.

6. Discusión de resultados

Como se planteó anteriormente, el objetivo que se persigue en esta tesis es el desarrollo de catalizadores con mayor actividad que los catalizadores convencionales que se utilizan en los procesos de HDT, proponiendo el uso de HPAs como alternativa a los precursores convencionales de la fase activa.

El soporte que se preparó en el laboratorio fue el SBA-15, material mesoporoso con arreglo hexagonal de poros cilíndricos uniformes. Por medio de fisisorción de N_2 , se pudo corroborar que el material con el cual se trabajó fue SBA-15 ya que la forma de su isoterma así lo dejaba ver, siendo ésta muy parecida a la tipo IV dentro de la clasificación de BET. Además se pudo detectar la presencia de microporos en el material mesoporoso. La forma de las isotermas no cambió, al incorporar las fases metálicas, observándose la histéresis entre los valores de 0.6 – 0.8 de presión relativa y sólo desplazándose en función del volumen adsorbido por cada uno de los catalizadores preparados.

También se observó que las propiedades texturales que presenta el sólido SBA-15 sintetizado son características de este material; área específica de $881 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $1.219 \text{ m}^3/\text{g}$ y diámetro de poro de 85 \AA . Las propiedades texturales del soporte disminuyeron su valor como consecuencia de la impregnación de fases metálicas ya que éstas fueron ocupando espacios disponibles en la superficie del soporte.

Los resultados de DRX de polvos mostraron que en los catalizadores que se prepararon no hay presencia de fases cristalinas, lo que nos indica que las fases metálicas que se impregnaron en los soportes, llenaron uniformemente los poros donde fueron impregnadas sin formar aglomerados de tamaño mayor a 50 \AA . Esto fue evidente al no encontrar señales características que nos indicaran la presencia de alguna fase cristalina, ya fueran óxidos de molibdeno o de tungsteno.

DRX de ángulos bajos nos deja ver que la estructura hexagonal ordenada del soporte se mantuvo a pesar de haber incorporado las fases metálicas. Este resultado también indica una buena dispersión de las fases metálicas incorporadas debido a ausencia del taponamiento de poros del soporte.

Después de analizar DRX de ángulos bajos y de polvos en conjunto, se puede decir que en los catalizadores se conservó la estructura mesoporosa en ordenamiento hexagonal de SBA-15 y que las fases metálicas no se aglomeraron en los poros, mostrando una buena dispersión.

En DRS, se observa una mejor dispersión de las fases metálicas al ser impregnados los promotores Co y Ni, siendo el Ni con el que se obtiene mejor resultado. Además, con ayuda del espectro de resonancia, se pudo ver que los HPAs conservaron su estructura una vez incorporados al soporte SBA-15 y al ser impregnado Ni.

En lo que respecta TPR, podemos ver que hay una disminución en la temperatura de reducción de las especies de Mo y de W, presentes en los HPAs, al ser impregnados al soporte, lo que implica que es más fácil la activación de las especies presentes en los catalizadores, salvo en el caso del catalizador CoPW/SBA-15 con el que no se observa este comportamiento.

Como bien se hizo mención en los resultados mostrados en el capítulo anterior, los termogramas para los catalizadores impregnados con Ni, NiPW/SBA-15 y NiPMo/SBA-15, muestran que hay una disminución significativa en la temperatura de reducción, siendo éstos los catalizadores con mayor facilidad de activación.

Por medio de las pruebas de actividad catalítica se pudo observar que el Co no provocó un efecto significativo en mejorar el desempeño catalítico del catalizador no

Discusión de resultados

promovido. Por otra parte, la incorporación de Ni aumentó de manera considerable la actividad catalítica.

Además, se observó que la naturaleza del precursor utilizado en la preparación de los catalizadores tiene repercusiones directas en la actividad catalítica de los catalizadores que se preparen. Los catalizadores que no fueron promovidos con P, NiW/SBA-15 y NiMo/SBA-15, preparados a partir de metatungstato y heptamolibdato de amonio y sales de níquel, mostraron conversiones menores que los catalizadores NiPW/SBA-15 y NiPMo/SBA-15 que tuvieron su origen a partir de los HPAs.

Se puede observar la aportación que el Ni tiene para aumentar la actividad catalítica, pero los catalizadores que fueron preparados con HPA, se ven más favorecidos. Además hay una mejora en la actividad catalítica del catalizador NiPW/SBA-15 que se observa en una mayor conversión de 4,6-DMDBT dentro de la reacción HDS.

Todos los catalizadores que aquí se presentaron, preparados con HPAs o con sales de amonio, tienden preferentemente hacia la hidrodesulfuración vía HYD, siendo el catalizador NiMo/SBA-15, preparado a partir de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel, el que presentó una menor selectividad, en tanto que el catalizador NiPW/SBA-15, preparado a partir de ácido fosfomolibdico y nitrato de níquel, el que presentó una mayor selectividad hacia la hidrogenación.

Como se puede observar, la manera de preparación de los catalizadores y el precursor utilizado influyen mucho en el comportamiento catalítico ya que las fases activas pueden tener la dispersión e interacciones favorables para una mejor actividad catalítica, aunque en ocasiones las interacciones son tales que no aportan a la actividad catalítica, como en el caso del promotor Co que no fue una aportación significativa.

Discusión de resultados

Por su parte los catalizadores de HDS aquí preparados, con base en HPW y HPMo, tienen un futuro más promisorio que los catalizadores de HDS convencionales, siendo el catalizador NiPW/SBA-15 el que presentó el mejor desempeño.

7. Conclusiones

De los resultados experimentales que obtuvimos y tras su discusión, podemos concluir que:

- Se sintetizó satisfactoriamente el soporte mesoporoso SBA-15, presentando propiedades texturales como diámetro de poro, área específica y volumen de poro, dentro de los intervalos que reporta la bibliografía.
- En los catalizadores preparados usando HPMo y HPW soportados en SBA-15, no se observó presencia de fases cristalinas, por lo que se tuvo una buena dispersión de los óxidos metálicos, conservándose la estructura hexagonal uniforme característica del SBA-15.
- La presencia de P ayuda a la buena dispersión de las fases metálicas, además de que se puede observar que se mantiene la estructura de los HPAs incorporados en el soporte SBA-15.
- En el caso de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, el Ni mostró ser un mejor promotor que el Co ya que la actividad catalítica que presentaron los catalizadores donde se utilizó Ni como promotor, es mayor que las observadas al utilizar Co.
- El precursor utilizado para preparar los catalizadores es un factor importante que determina su actividad catalítica, mostrando los HPAs un futuro prometedor en el área del hidrotratamiento, en especial de la HDS de compuestos refractarios de azufre, como el 4,6-DMDBT.

Conclusiones

- Los catalizadores con HPW mostraron un mejor comportamiento en comparación con los catalizadores con HPMo, al ser promovidos por Ni, a pesar de que en catalizadores no promovidos, el Mo tuvo una mayor actividad que el W.
- El catalizador NiPW/SBA-15 resultó ser el catalizador más activo de los que se prepararon en esta tesis, siendo la aportación del Ni como promotor la que ayudó al HPW a tener un mejor desempeño catalítico.
- El promotor Co, para los catalizadores aquí preparados a partir de HPAs, tuvo una aportación muy baja a la actividad catalítica de los catalizadores de HDS, a pesar de tener aportaciones considerables en otros procesos.
- Los HPAs son muy prometedores en la HDS debido a la facilidad de dispersión que presentan, además de las mejoras en cuanto a actividad catalítica se refieren, siempre y cuando estén acompañados de un buen promotor, como lo es el Ni.

8. Bibliografía

1. NOM-086-ECOL-1994. Contaminación Atmosférica – Fuentes fijas – para Fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos o gaseosos o cualquiera de sus combinaciones, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno y los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión, así como los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.
2. Osakamoto Y., Breyse M., Murali G., Song C., *Catalysis Today*, Vol. 86 (1-3), 2003.
3. C. Ho Teh, *Catalysis Today*, Vol. 98 (3-18), 2004.
4. Brunet S., Mey D., Pèrot G., Bouchy C., Dichl F., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 278 (143-172), 2005
5. Grange P., Vanheeren X., *Catalysis Today*, Vol. 36 (375-391), 1997.
6. Shafi R., Hutchings G., *Catalysis Today*, Vol. 59 (423-442), 2000.
7. Choi K, Sano Y., Korai Y., Mochida I., *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 53 (275-283), 2004.
8. Michaud P., Lemberon J.L., Pèrot G., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 169 (343-353), 1998.
9. Bataille F, Lemberon J.L., Pérot G., Leyrit P., Cseri T., Marchal N, Kastztelan S, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 220 (191-205), 2001.

10. Damyanova S., Dimitriv L., Mariscal R., Fierro J., Petrov L., Sobrados I., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 256 (183-197), 2003.
11. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G., Vol. 279 (548-552), 1998.
12. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B., Stucky G., *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120 (6024-6036), 1998.
13. Beck J., Vartuli J., Roth W., Leonowicz M., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 114 (10834-10843), 1992.
14. Breyse M, Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M, *Catalysis Today*, Vol. 86 (5-16), 2003.
15. *Desarrollo de nuevos materiales SBA modificados con titanio para catalizadores de HDS*, Tesis, Juan Carlos Amezcua Kosterlitz, UNAM, 2003.
16. Eusbouts S., Van Gestel J., Van Veen J., De Beer V., *Journal of Catalysis*, Vol. 131 (413-432), 1991.
17. Skoog D., James F., Nieman T., *Principios de análisis instrumental*, 5ª edición, McGraw Hill, 2001.
18. Griboval A., Blanchard P., Gngembre L., Payen E., Fournier M., Dubois J., Bernard J., *Journal of Catalysis*, Vol. 188 (102-110), 1990.
19. Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J., *Catalysis Today*, Vol. 45 (277-283), 1998.

20. Yang L., Qi Y., Yuang X., Shen J., Kim J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 229 (199-205), 2005.
21. Kozhevnikov I., *Chem. Rev.*, Vol. 98 (171-198), 1998.
22. *Síntesis y caracterización de nuevos materiales Al-SBA para catalizadores de hidrotratamiento*, Tesis, Lilia Yolanda Lizama Hoth, UNAM, 2003.
23. Brunauer S., Deming L., Deming E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 62 (1723-1732), 1940.
24. Storck S., Bretinger H., Maier F., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 174 (137-146), 1998.
25. Brunauer S., Emmett P., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60 (309-319), 1938.
26. Adamson A., *Physical chemistry of surface*, 4th edition, John Wiley and Sons, 1982, USA.
27. Delennay F., *Characterization of heterogeneous catalysts*, Marcel Dekker Inc., 984, USA.
28. Wachs I., Fitzpatrick L., *Characterization of catalytic materials*, Materials characterization series, Butterworth-Heinemann, 1992.
29. Levine I., *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, 1991, España.
30. López R., Gil F., López A., *Applied Catalysis*, Vol. 74 (125-136), 1991.
31. *Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo*, Tesis, José Manuel Herrera Alonso, 2002, UNAM.
32. West A., *Basic solid state chemistry*, John Wiley, Nueva York, 2001.
33. *Desarrollo de nuevos materiales mesoestructurados SBA-15 para catalizadores de hidrotratamiento*, Tesis, Verónica Mejía Sánchez, 2004, UNAM.

34. Madhusudhan R., Wolfson A., Kababya S., Vega S., Landau M., *Journal of Catalysis*, Vol. 232 (210-225), 2005.
35. Nowinska K., Fórmaniak R., Kaleta W., Waclaw A., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 256 (115-123), 2003.
36. Kim C., Lae W., Chul I., Ihl S., *Applied Catalysis A: General*, Vol. 144 (159-175), 1996.
37. Griboval A., Blanchard P., Gengembre L., Payen L., Fournier M., Dubois J., Bernard J., *Journal of Catalysis*, Vol. 188 (102-110), 1999.

9. Apéndices

Apéndice 1

Cálculos para la preparación de los catalizadores.

Para preparar 1g de catalizador con 12% en peso de MoO_3 y 3% Ni:

$$0.12 \text{ g de MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) = 8.3368 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3$$

$$8.3368 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de HPMo}}{12 \text{ mol de MoO}_3} \right) * \left(\frac{1825.29 \text{ g de HPMo}}{1 \text{ mol de HPMo}} \right)$$

$$\Rightarrow 0.1268 \text{ g de HPMo}$$

Como se preparó 0.85g de SBA-15, el peso de HPMo a ocupar fue de 0.1078g de HPMo.

Para la impregnación Ni en de 0.5g de catalizador con HPMo:

$$0.03 \text{ g de NiO} * \left(\frac{0.5 \text{ g de SBA - 15}}{0.97 \text{ g de SBA - 15}} \right) = 1.5464 * 10^{-2} \text{ g de NiO}$$

$$1.5464 * 10^{-2} \text{ g de NiO} * \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right) \left(\frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{mol de Ni(NO}_3)_2} \right) = 6.02 * 10^{-2} \text{ g de Ni(NO}_3)_2$$

Para la impregnación de 0.5g de catalizador se necesitaron 2.5mL de ácido, por lo que se disolvieron 0.4816 g de HPMo en 20 mL metanol.

Para preparar 1g de catalizador con 12% en peso de WO_3 y 3% Ni:

$$0.12 \text{ g de } \text{WO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{WO}_3}{231.84 \text{ g de } \text{WO}_3} \right) = 5.1760 * 10^{-4} \text{ mol de } \text{WO}_3$$

$$5.1760 * 10^{-4} \text{ mol de } \text{WO}_3 * \left(\frac{1 \text{ mol de HPW}}{12 \text{ mol de } \text{WO}_3} \right) * \left(\frac{2880 \text{ g de HPW}}{1 \text{ mol de HPW}} \right)$$

$$\Rightarrow 0.1242 \text{ g de HPW}$$

Como se preparó 0.85g de SBA-15, el peso de HPW a ocupar fue de 0.1056g de HPW.

Para la impregnación Ni en de 0.5g de catalizador con HPW:

$$0.03 \text{ g de NiO} * \left(\frac{0.5 \text{ g de SBA - 15}}{0.97 \text{ g de SBA - 15}} \right) = 1.5464 * 10^{-2} \text{ g de NiO}$$

$$1.5464 * 10^{-2} \text{ g de NiO} * \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right) \left(\frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{mol de Ni(NO}_3)_2} \right) = 6.02 * 10^{-2} \text{ g de Ni(NO}_3)_2$$

Para la impregnación de 0.5g de catalizador se necesitaron 2.5mL de ácido, por lo que se disolvieron 0.4816 g de HPW en 20 mL metanol.

Apéndice 2

Ejemplo de cálculo para la conversión de 4,6-DMDBT, utilizando los resultados reportados por el cromatógrafo de gases.

Compuesto	Solución inicial	Solución después de 8 horas
	Área (pA*s)	Área (pA*s)
Hexadecano	30288	31334
4,6-DMDBT	103.56947	10.03548

$$\frac{\text{Área de hexadecano inicio}}{\text{Área de hexadecano al final}} = \frac{30288}{31334} = 0.96664$$

$$0.96664 * \text{Área de 4,6-DMDBT final} = 0.96664 * 10.0348 = 9.70$$

$$\text{Conversión} = \frac{103.56947 - 9.7}{103.56947} * 100\% = 90.63$$