

# División de Estudios de Posgrado e Investigación



## Opción I

### Tesis Profesional

Estudio de catalizadores de  
CoMo / SBA15: Efecto del Boro.

**Que para obtener el grado de:**

Maestra En Ciencias En Ingeniería Química

**Presenta:**

I.Q. Virginia Loredo Pong      G00070411

**Director de tesis:**

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

**Co-Director de Tesis:**

Dr. José Aarón Melo Banda

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Cd. Madero, Tamps; a **13 de Marzo de 2017**

**OFICIO No.:** U1.105/17  
**AREA:** DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS.

**ING. VIRGINIA LOREDO PONG**  
**NO. DE CONTROL G00070411**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL :	DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES DE CoMo/SBA15: EFECTO DEL BORO"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"<sup>®</sup>

  
**DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



**S. E. P.**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E**  
**INVESTIGACIÓN**  
**L. T. C. M.**

c.c.p.- Minuta  
Archivo

AIRT 'RSR' jar X



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx  
www.itcm.edu.mx



## DEDICATORIA

En la vida siempre hacemos planes, pensamos en lo que deseamos, trabajamos para concretarlos, vamos por un camino. Sin embargo, la vida siempre nos sorprende, alguien más grande siempre ve por nosotros, por lo que no prevemos, él siempre sabe lo que es mejor para nosotros, más que nosotros mismos. Dios, fue quien guio mi camino hacia donde hoy estoy, en un mundo diferente al que conocía y amaba, que aun amo, y que me formó, que fue mi sostén por años, y que hoy me da la visión para mejorar en este mundo de la investigación, del que presento éste trabajo, y dedico primeramente a Dios quien me puso en él deseado para mí lo mejor.

De la mano de mis padres, incondicionales, los que siempre han y siguen estando conmigo, no importa cómo, no importa dónde ni porque, si cuestionarme cuando saben que es lo mejor, y haciéndome pensar cuando saben que por ahí no debo ir, confiando siempre en mí. Por ellos y para ellos siempre.

A mi familia, que en los momentos más difíciles y más alegres siempre están, Dámaso Loredó Pérez y Lucía Loredó Pérez.

Hombro a hombro con mis amigos, los que escuchan, los que acompañan, los que regañan y corrigen cuando saben que es necesario, los que también piden las palabras que solo un amigo puede dar cuando hacen falta, y con el mismo cariño las brindan aun si no las pido, porque saben que las necesito. Ariana, Gaby, Samuel, Paco, Samantha, Jessy, Claudia, Nancy, Nicole, Tanya, Miriam, Lucero, Karla. A mis compañeros, por los días y los momentos, por compartir el camino, Cristina, Javier, Flor, Héctor, Martha, Hugo, Elda.

A los maestros de profesión y de vida que Dios puso a lo largo de este camino, la Doctora Rebeca Silva Rodrigo, Directora de esta tesis, por guiarme y desafiarme a crecer y aprender, a creer en mí, en que aun lo que parece imposible, con tenacidad y esfuerzo se logra. Que no es hasta que hacemos lo desconocido, que sabemos lo que hay dentro de nosotros mismos.

A quienes pusieron las piedras en el camino, que, al fin, me sirven para pisar y como apoyo para impulsarme y subir otro escalón.

A esa parte de mi corazón que también creció de una forma que no conocía durante esta etapa de mi vida, que despertó mi deseo de integrar un todo en lo que, para mi deseo, y que ese todo reside en buscar todos los días un equilibrio de la mente y el corazón.

Gracias a la vida, por permitirme esta evolución, salir de mi confort, buscar crecer hacia y en la felicidad, agradeciendo cada día hasta la mínima cosa que doy por hecho, ponerme en frente caminos desconocidos, para inventar nuevas aventuras. Si mi vida no tuviese movimiento, mi alma moriría lentamente.

*Mio deducet me pater.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada con número 572434 que me permitió realizar los estudios de mi Maestría.

A la Doctora Rebeca Silva Rodrigo, directora de este proyecto.

Al Doctor José Aarón Melo Banda, codirector de esta tesis por las facilidades y apoyo brindado.

Al Dr. Reynaldo Martínez Orozco, por su colaboración para la realización de los análisis de Uv-Vis en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) en San Luis Potosí.

A la Dra. Amelia Olivas Sarabia, por la colaboración con los análisis de XPS en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada.

Al Dr. Juan Navarrete Bolaños por colaboración en los resultados de FTIR con adsorción de piridina en el Instituto Mexicano del Petróleo.

A los Doctores, Nohra Gallardo, Ulises Páramo, Ricardo Alamilla, José Luis Rivera, Nancy Díaz, por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales realizados, los equipos facilitados para el trabajo en laboratorio, la asesoría invaluable, y los consejos profesionales y de vida brindados.

Al Maestro David Macías por su asesoría en la elaboración y análisis del material SBA-15.

## ÍNDICE GENERAL

---

	<b>Página</b>
Índice General .....	1
Índice de figuras .....	4
Índice de Tablas .....	6
Resumen .....	7
Abstract .....	9
Introducción .....	11
Planteamiento del problema .....	13
Justificación .....	15
Hipótesis .....	16
Objetivo General .....	17
Objetivos Específicos .....	17
<hr/> <hr/>	
<i>Capítulo I. Generalidades</i> .....	18
1.1. Procesos de Hidrotratamiento .....	18
1.1.1. Hidrodesulfuración .....	20
1.1.2. Mecanismos de reacción en HDS y Reactividad .....	21
1.1.3. Rutas de Reacción para HDS .....	23
1.1.4. Sistemas catalíticos .....	25
1.1.4.1. Sistemas catalíticos tradicionales .....	26
1.1.5. Sitios de Reacción en el modelo CoMo .....	26
1.1.5.1. Sitios de Extracción .....	27
1.1.5.2. Sitios de Hidrogenación .....	27
1.2. Catalizadores Heterogéneos .....	29
1.2.1. Elementos de un Catalizador Heterogéneo .....	32
1.2.2. Catalizadores Bifuncionales .....	33
1.2.3. Consideraciones sobre el diseño .....	34
1.2.3.1. Actividad .....	34
1.2.3.2. Selectividad .....	34
1.2.3.3. Área Superficial y Distribución de Poros .....	35
1.2.3.4. Propiedades Químicas .....	36
1.2.3.5. Propiedades Físicas .....	37
1.2.3.6. Regeneración .....	37
1.3. Soporte SBA-15 .....	39
1.3.1. Síntesis de SBA-15 .....	40
1.3.2. Síntesis directa .....	42

1.3.3. Métodos Post-síntesis .....	43
1.3.4. Métodos mecano-químicos .....	45
1.4. Interacción de las fases activas y el soporte .....	45
1.5. Boro .....	46
1.6. Borosilicatos .....	47

---



---

<b>Capítulo 2. Antecedentes .....</b>	<b>50</b>
---------------------------------------	-----------

---



---

<b>Capítulo 3. Metodología Experimental .....</b>	<b>58</b>
---	-----------

3.1. Síntesis de SBA-15 pura .....	59
3.2. Síntesis “ <i>in situ</i> ” de SBA-15-B(x) .....	60
3.3. Impregnación de fases metálicas Co y Mo en soportes de SBA-15 y SBA-15-B(x) .....	61
3.4. Impregnación de fases metálicas Co y Mo en soporte SBA-15 usando Boro como agente dispersante .....	63
3.5. Técnicas de Caracterización .....	65
3.5.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> Método BET .....	67
3.5.2. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) .....	68
3.5.3. Espesor de pared (δ) .....	68
3.5.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis .....	69
3.5.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	70
3.5.6. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS) .....	71
3.5.7. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) .....	71
3.5.8. Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina .....	72
3.5.9. Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAX) .....	74

---



---

<b>Capítulo 4. Resultados y Discusión .....</b>	<b>76</b>
---	-----------

4.1. Caracterización de Soportes SBA-15 pura y SBA-15-B(x) .....	76
4.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) .....	76
4.1.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> Método BET .....	81
4.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	89
4.1.4. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS) .....	92
4.1.5. Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina .....	94
4.1.6. Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAX) .....	100
4.1.7. Espesor de pared (δ) .....	102

4.2. Caracterización de Catalizadores .....	105
4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	105
4.2.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> método BET .....	108
4.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis .....	112
4.2.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) .....	113

---

---

<b>Capítulo 5. Conclusiones</b> .....	117
---------------------------------------	-----

---

---

<b>Capítulo 6. Bibliografía</b> .....	120
---------------------------------------	-----

---

---

<b>Apéndice A</b> .....	126
-------------------------	-----

---

---

<b>Apéndice B</b> .....	133
-------------------------	-----

---

---



## INDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1.	Rutas HYD y DDS	24
1.2.	Sitios de Reacción	27
1.3.	Sitios de CoMoS	27
1.4.	Átomo de Co en el borde	29
1.5.	Representación de la estructura meso y micro porosa de un silicato de tipo SBA-15	40
1.6.	Mecanismo de síntesis de SBA-15	41
1.7.	Funcionalización insitu de materiales silíceos mesoporosos	43
1.8.	Efecto de la temperatura en nanopartículas metálicas soportadas sobre silicatos mesoporosos. Método post-síntesis vs método insitu	44
1.9.	Espectro FTIR de muestras SBA-15 (a), SBA-15/amina (b) y Borosilicatos (c)	48
1.10.	Imagen SEM de la estructura de Borosilicatos	49
3.1.	Metodología de Investigación	58
3.2.	Metodología para la obtención de SBA-15 pura.	60
3.3.	Diagrama de flujo de la impregnación de las especies Co y Mo	63
3.4.	Diagrama de flujo para la obtención de catalizador impregnado con Boro	65
3.5.	Técnicas de Caracterización.	66
4.1.	Espectro de FTIR del soporte SBA-15 puro	77
4.2.	Espectro FTIR correspondiente al soporte SBA-15-B (0.5)	78
4.3.	Espectro de soporte SBA-15-B (1.0)	79
4.4.	Espectro correspondiente al soporte SBA-15-B (2.0)	80
4.5.	Isoterma de Adsorción-Desorción correspondiente al soporte SBA-15	82
4.6.	Distribución del diámetro de Poro del soporte SBA-15	83
4.7.	Isoterma de Adsorción-Desorción de SBA-15-B (0.5)	84
4.8.	Distribución de tamaño de poro de soporte SBA-15-B (0.5)	85
4.9.	Isoterma de Adsorción-Desorción de SBA-15-B (1.0)	85
4.10.	Distribución del tamaño de poro del soporte SBA-15-B (1.0)	86
4.11.	Área específica, Diámetro de poro y Volumen de poro de soportes catalíticos	88
4.12.	Micrografías SEM de soportes catalíticos. Imagen a) SBA-15, a 50,000 aumentos; b) SBA-15-B (0.5), a 12,000 aumentos; c) SBA-15-B (1.0), a 9,500 aumentos y d) SBA-15-B (2.0), a 16,000 aumentos.	89
4.13.	Micrografías SEM de soportes catalíticos. Imagen a) SBA-1, a 5,000 aumentos, b) SBA-15-B (0.5), a 3,500 aumentos; c) SBA-15-B (1.0), a 5,500 aumentos y d) SBA-15-B (2.0) a 3,500 aumentos.	91
4.14.	Mapeo de soporte SBA-15-B (1.0). a) SBA-15, b) Silicio, c) oxígeno y d) Boro	93

4.15.	Mapeo de soporte SBA-15-B (0.5).	94
4.16.	Espectros FTIR de adsorción de piridina de soporte SBA-15 a temperatura 100, 200 y 300°C	95
4.17.	Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (0.5) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y 300°C.	96
4.18.	Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (1.0) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y 300°C	97
4.19.	Acidez total en soportes	99
4.20.	Gráficos de Dispersión de Rayos X a ángulo bajo (SAX)	100
4.21.	Comparativo de Espesor de pared de soportes catalíticos	104
4.22.	Catalizador CoMo/SBA-15	105
4.23.	Catalizador CoMo/SBA-15-B (0.5)	106
4.24.	Catalizador CoMo/SBA-15-B (1.0)	107
4.25.	Catalizador CoMo/SBA-15-B (2.0)	107
4.26.	Catalizador CoMo/SBA-15 impregnado con Boro	108
4.27.	Isotermas de Adsorción-Desorción de Catalizadores	109
4.28.	Distribución de Diámetro de Poro de Catalizadores	109
4.29.	Área específica, Diámetro de poro y Volumen de poro de catalizadores	111
4.30.	Espectros DRS (Uv-vis) de catalizadores CoMo soportada en SBA-15 pura y modificada con 0.5 y 1.0% en peso de Boro.	113
4.31	Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15 pura	114
4.32	Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15-B (0.5)	115
4.33	Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15-B (1.0)	116

## INDICE DE TABLAS

---

<b>Número</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1.	Procesos de Hidrotratamiento	19
1.2.	Compuestos de S en el crudo	21
1.3.	Venenos Frecuentes	36
1.4.	Resumen de las rutas y síntesis de materiales mesoporosos	42
1.5.	Comparativo de propiedades del Boro y el Silicio	47
3.1.	Soportes SBA-15 modificados con Boro, y cantidades de ácido bórico añadidas	61
3.2.	Catalizadores obtenidos mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva	62
3.3.	Catalizador obtenido mediante impregnación con Boro.	64
3.4.	Bandas Características a la adsorción de Piridina por centros ácidos	73
4.1.	Propiedades Textuales de soportes	87
4.2.	Composición elemental de soportes catalíticos mediante análisis EDS	92
4.3.	Acidez en los soportes de SBA-15	98
4.4.	Valores de espacio interplanar “d” de soportes catalíticos	101
4.5.	Espesor de pared de soportes catalíticos	103
4.6.	Propiedades Texturales de Catalizadores	110

## ***RESUMEN***

En la presente investigación, un conjunto de catalizadores con las fases activas Cobalto y Molibdeno, soportados en el material mesoporoso denominado SBA15, el cuál fue modificado con 3 distintos porcentajes en peso de Boro (0.5%, 1.0% y 2.0%). Los Soportes SBA-15 pura y los modificados con Boro fueron obtenidos mediante el método hidrotérmico, la funcionalización de la SBA-15 con Boro, se llevó a cabo durante una síntesis *in situ*, teniendo como precursor el ácido bórico sólido.

El material mesoporoso SBA-15 presenta en sus características una estructura hexagonal, altamente ordenada y bien definida. Sin embargo, la SBA-15 posee una acidez media-baja, esta es una propiedad que no le permite ser óptima al ser utilizada como soporte en catalizadores para reacciones de Hidrodesulfuración. En la actualidad existe poca literatura sobre la aportación del Boro en la estructura del catalizador modificado y su rendimiento en reacción. Sin embargo, algunos estudios de investigación previos, han demostrado su efectividad en el aumento de la acidez de los catalizadores, así como una dispersión más alta en la superficie del soporte de las especies metálicas

La impregnación de las especies metálicas en los soportes de SBA-15 pura, y SBA-15 modificada con Boro, se llevó a cabo mediante el método de *impregnación húmeda incipiente sucesiva*, donde las soluciones de las sales precursoras de Mo y Co ajustadas a pH 7 fueron adicionadas. Así mismo, se prepararon catalizadores CoMo soportados en SBA-15 pura, mediante el método de *impregnación húmeda incipiente continua*, utilizando el Boro (1.4% en peso) para dispersar las fases activas Cobalto y Molibdeno.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de rayos X de Dispersión de Energía (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) a ángulo bajo (SAXS), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Es pesor de Pared ( $\delta$ )

y espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina. En tanto, la caracterización de los catalizadores, comprende el siguiente análisis: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de rayos X de Dispersión de Energía (EDS), Fisisorción de Nitrógeno (BET) y Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD Uv-Vis).

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización, permiten ver que se tienen soportes, tanto de referencia como modificados, con las propiedades del material silíceo SBA-15. La incorporación del Boro provoca cambios significativos como el aumento de la acidez total y la permanencia de la misma en los materiales a temperaturas elevadas, mayor espesor de pared en los sólidos, y un cambio en la morfología de las cuerdas típicas de la SBA-15. Sin embargo, estos cambios permiten que se conserven los beneficios estructurales del material, aportando una optimización a los mismos a través de la modificación de la matriz mesoporosa.

## Abstract

In this research, the study of a set of catalysts including cobalt and molybdenum as active phases is presented. The catalysts were supported in the mesoporous material known as SBA-15, which was modified with three different weight percent contents of boron (0.5%, 1.0% and 2.0%). The pure SBA-15, as well as the boron-modified supports were obtained by the hydrothermal method, while the functionalization of SBA-15 with boron was carried out by means of an insitu synthesis, using solid boric acid as precursor.

The SBA-15 mesoporous material presents a characteristic highly ordered and well defined hexagonal structure. However, the SBA-15 has a medium-low acidity, which is a property that does not allow it to be optimal when used as a support of hydrodesulphurization catalysts. Now, there is little literature on the boron contribution to the structure of modified catalysts and their yield in reaction. However, some previous studies have demonstrated its effectiveness in increasing the acidity of the catalysts, as well as a higher dispersion in the surface of the support of the metallic species.

The impregnation of the metal species in the pure and boron-modified SBA-15 supports was carried out by the successive incipient wetness impregnation method, where the solutions of the precursor salts, were added. Also, CoMo catalysts supported on pure SBA-15 were prepared by the continuous incipient wetness impregnation method, using boron (1.4% by weight) to disperse the cobalt and molybdenum active phases.

The synthesized supports were analyzed using the following techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Small-angle X-ray scattering (SAXS), nitrogen physisorption (BET), wall thickness ( $\delta$ ) and infrared spectroscopy with pyridine adsorption. In addition, the characterization of the catalysts includes

the following analysis: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), nitrogen physisorption (BET) and diffuse reflectance UV-vis spectroscopy (ERD Uv-Vis).

The results obtained through the characterization techniques, allow to see that both the reference and the modified supports have the properties of the siliceous material SBA-15. The incorporation of boron causes significant changes as the increase of the total acidity and the permanence of the same in the materials at elevated temperatures, greater thickness of wall in the solids, and a change in the morphology of the typical strings of the SBA-15. However, these changes allow the preservation of the structural benefits of the material, contributing an optimization to them through the modification of the mesoporous matrix.

## Introducción

Hoy en día, la fuente más grande de combustibles a nivel mundial sigue siendo el petróleo. Para la obtención de productos derivados del mismo tan necesarios en la vida cotidiana, actualmente se realizan trabajos de investigación para facilitar su localización, extracción, transporte y refinación.

El petróleo bruto o crudo en estado natural, es una mezcla de una gran variedad de compuestos de hidrocarburos, los cuáles difieren mucho de unos yacimientos a otros. En general, los compuestos parafinicos son los más abundantes, tanto en el petróleo líquido como en el gas natural.

La composición media elemental puede dividirse en un 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de la suma de elementos de azufre, oxígeno y nitrógeno y varios elementos metálicos. <sup>[1]</sup>

El contenido de azufre en el crudo varía en los diferentes yacimientos en el rango de 0.03% en peso a valores superiores al 8%, e incluso hasta el 30%. Los constituyentes más importantes son compuestos orgánicos azufrados, pero también hay azufre inorgánico como azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas. <sup>[2]</sup>

Uno de los compuestos más abundantes en el crudo es el azufre, de acuerdo a la cantidad de éste elemento en su composición, el petróleo crudo se puede clasificar en dos tipos: crudo dulce 0.5% y crudo agrio o amargo con porcentajes por encima del 0.5%.

El azufre actúa como un potente contaminante al encontrarse presente en los diversos compuestos del crudo, siendo perjudicial en los procesos por los que es sometido desde su extracción y explotación hasta su refino.

En la refinación del petróleo, existe el reto de producir combustibles con bajos contenidos en azufre, y de esta manera reducir los efectos dañinos que ejerce este compuesto sobre el



medio ambiente. Dada la necesidad de reducir costos operacionales, la producción industrial orienta hacia la eliminación de emisiones y residuos dentro de su mismo ciclo productivo, de forma que se incremente la productividad, incorporando nuevas tecnologías e incrementando la competitividad.

Para reducir el contenido de azufre, se emplea el proceso de Hidrotratamiento llamado Hidrodesulfuración.

En México las reservas de petróleo crudo de características favorables para su refino, es decir, ligero y con bajo contenido de azufre han sido agotadas al paso del tiempo, por lo que el crudo que se refina es más pesado y con mayor contenido de azufre.

Por las necesidades mismas que implica el proceso de hidrodesulfuración de crudos, en la actualidad el desarrollo de catalizadores con características que optimicen éste proceso ha hecho de éste un amplio campo de investigación. Las características de un catalizador, están íntimamente ligadas a los cambios en su soporte, lo que origina la variación en la dispersión de sus especies activas, y la interacción entre ellas y el soporte, permitiendo así la modificación de su función durante la reacción.

La funcionalización de soportes con características que se adecuan para su uso en la catálisis, tal como es el caso de la SBA-15, quien por su estructura ordenada favorece el contacto de las especies en reacción, además de su bajo costo de producción y obtención a través de fácil síntesis, es el caso de estudio múltiples trabajos previos.

Este material silíceo posee elevadas áreas específicas, altos volúmenes de poro y estructuras mesoporosas muy ordenadas, lo que permite su utilización en reacción para conversión de moléculas de gran tamaño. La acidez media-baja característica de la SBA-15 ha sido objeto de estudio durante la experimentación a modo de incrementar la versatilidad de este material durante reacción. La SBA-15 ha sido modificada por numerosos metales incorporados, tales como el Aluminio, El Titanio, La Zirconia, etc., adicionando a ésta una

variedad de propiedades catalíticas, sin embargo, la modificación mediante el uso de Boro, perteneciente al mismo grupo que el Aluminio, ha sido escasamente estudiada.

Los derivados de Boro han demostrado ser catalizadores óptimos en una amplia gama de reacciones (reducción, Diels-Alder, reacciones Aldol). El ácido bórico por sí mismo, es un buen ácido de Lewis para las esterificaciones, amidaciones y deshidratación de polioles. Los materiales modificados con Boro han atraído el interés en catalizadores heterogéneos, al encontrar su buen funcionamiento en reacciones de hidrogenación, polimerización y desulfuración.

El presente trabajo de Investigación, muestra la modificación en las características del Soporte SBA-15 y los catalizadores CoMo mediante la incorporación del Boro en la matriz del material Silíceo.

### **Planteamiento del problema**

Al ser el petróleo la principal fuente de combustible en la actualidad, las compañías encargadas de su tratamiento se enfrentan a varias problemáticas, entre ellas la complejidad de su composición, que implica un proceso de refinación largo y difícil.

Dentro del refino químico, uno de los principales procesos es el “*Hidrotratamiento*”, que consiste en una hidrogenación catalítica a presión durante el cual se eliminan compuestos con contenidos de nitrógeno, metales y azufre. Los procesos de hidrotratamiento son: Hidrodesaromatización (HDA), Hidrodesnitrógenación (HDN), Hidrodesmetalización (HDM), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesulfuración (HDS).

Uno de los tipos de hidrotratamiento, específicamente en el que se elimina el azufre de los compuestos azufrados, es la “Hidrodesulfuración”, los catalizadores más utilizados en hidrodesulfuración son generalmente mezclas de óxidos de molibdeno y cobalto,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_2\text{O}_3$  sobre óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que luego reaccionan y forman  $\text{CoMoO}_4$ . Este

tratamiento actualmente tiende a aplicarse a varios tipos de gasóleos por las restricciones legales referentes a la emisión de compuestos azufrados a la atmósfera.

El azufre se emite directamente como óxidos de azufre, o indirectamente como ácido sulfhídrico procedente del refino del crudo o de la limpieza del gas natural antes de su distribución. Estos óxidos de azufre en la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, regresando a la superficie dando lugar a lo que se conoce como “lluvia ácida”, comprendiendo este término también la niebla y la nieve ácida. Éste no es el único problema, dado que el alto contenido en azufre también genera problemas técnicos, como el envenenamiento de catalizadores, corrosión, etc.

La gasolina Pemex Premium está entre 250 y 300 ppm de azufre, y la Norma NOM-086 establece contenidos de 30 promedio y 80 máximo; mientras la gasolina Pemex Magna, que llega a tener hasta 1000 ppm, Pemex planea llegue a niveles de 30 promedio y 80 máximo de azufre; y en el caso del diésel, que es una de las modificaciones más importantes porque es el principal emisor de partículas suspendidas en las zonas metropolitanas, se tienen reducciones que van de 500 a 15 ppm de azufre. Los combustibles con ultra bajo contenido de azufre garantizan mayor durabilidad a los sistemas avanzados de control de emisiones, lo que abre la posibilidad de que las armadoras nacionales manufacturen automóviles con tecnología de vanguardia, con niveles de prácticamente cero de contaminación que se mantienen durante toda la vida útil de la unidad. Lo anterior, se traduce en una reducción de las emisiones vehiculares y de la concentración de contaminantes en la atmósfera, una menor exposición a la población y, por lo tanto, una disminución de los efectos en la salud. <sup>[3]</sup>

En presencia del catalizador de óxidos metálicos, ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), la mezcla del gas y el crudo reacciona, de manera que los compuestos aromáticos de azufre, nitrógeno y oxígeno se transforman respectivamente en ácido sulfhídrico, amoníaco, metales libres y agua, mientras que las olefinas se hidrogenan y pasan a convertirse en hidrocarburos con saturación limitada de aromáticos. A medida que se intentan reducir los contenidos de azufre en las fracciones del crudo, se hacen necesarias condiciones más drásticas de temperaturas y presión en el proceso de HDS, elevando por tanto los costos y riesgos en las instalaciones.

Estos últimos puntos son los que han llevado al área de investigación dedicada al diseño de catalizadores, a la búsqueda y el desarrollo de especies con características que los hagan resistentes a condiciones de operación que involucran altas temperaturas y presiones, así como un medio muy agresivo por el contenido de contaminantes del crudo lo que fácilmente envenena los catalizadores.

Industrialmente uno de los soportes más utilizados para la hidrosulfuración es la Alúmina, una de las desventajas que este componente presenta, es una estructura poco ordenada.

El uso de materiales mesoporosos como la SBA-15 en el diseño de soportes para catálisis, ha aumentado debido a las características de la estructura ordenada que estos materiales presentan, sin embargo, la acidez media-baja es una desventaja en las características de los catalizadores con base en éste soporte para ser utilizado en diversas reacciones.

En este proyecto se pretende modificar las características poco favorables del soporte SBA-15 tales como su baja acidez mediante la adición de Boro con el fin de obtener materiales óptimos en reacción.

## **Justificación**

Debido a las características del crudo que se refina en México, y por las condiciones de proceso a las que es sometido, se presenta la necesidad de desarrollar catalizadores con propiedades estructurales resistentes en su soporte, y fases activas que contribuyan a la optimización de las reacciones de los diferentes procesos de refinación.

Tomando en base lo anterior, en la actualidad, gran parte de los trabajos de optimización para el proceso de hidrosulfuración, se dedican a la modificación de los soportes, siendo uno de los más estudiados la SBA-15 por sus características estructurales. Las propiedades

ácido-base de la SBA-15 pueden ser modificadas con la adición de Boro, a fin de incrementar los sitios ácidos, lo cual provoca un aumento en la actividad del catalizador durante la reacción de hidrodesulfuración al realizar un craqueo mayor en los enlaces de los compuestos de azufre sustituyéndolos por oxígeno. <sup>[4]</sup>

En este trabajo se pretende desarrollar un catalizador con las fases activas Cobalto y Molibdeno soportados en SBA-15 modificada con Boro de manera in situ.

Los soportes del material mesoporoso SBA-15, tienen dentro de sus características una estructura sumamente ordenada en la red de los poros del catalizador, sin embargo, presentan inestabilidad térmica y acidez media baja, para contribuir a la eliminación de estas debilidades, se incorporan a su estructura silícea elementos como el Aluminio y el Boro, con el fin de optimizar tales características en el soporte del catalizador al someterse a las altas temperaturas del proceso de HDS lo cuál le permita una mayor recuperación durante el reciclo así como en una dispersión más alta de las especies de Cobalto y Molibdeno.

En adición, durante este trabajo, se estudia las diferencias observadas en los resultados en la modificación de los catalizadores obtenidos mediante la modificación in situ de los soportes con tres diferentes cantidades añadidas de contenido de Boro, y a través de la impregnación de las especies activas con Boro directamente en el soporte SBA-15 pura.

## **Hipótesis**

Se pretende modificar el soporte SBA-15 mediante la adición de Boro teniendo como precursor el ácido bórico sólido, con la finalidad de modificar sus características fisicoquímicas aumentando la acidez promoviendo un desempeño más alto en la actividad catalítica, la resistencia térmica a reacciones de altas temperaturas y la dispersión de las especies Cobalto y Molibdeno en los catalizadores estableciendo la relación de Boro adicionado en la cual se presenten las propiedades más favorables de acuerdo al análisis de los resultados obtenidos

## **Objetivo general**

Desarrollar catalizadores CoMo soportados en SBA-15 modificada con Boro para promover sólidos catalíticos con características optimizadas para su desempeño en reacción.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar soportes SBA-15 modificados con diferentes porcentajes de Boro 0.5, 1.0 y 2.0% en peso <sup>[5]</sup>.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los soportes funcionalizados con Boro para observar su incorporación y cambios.
- Impregnar los soportes con las fases activas Cobalto y Molibdeno.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores y la incorporación de las fases activas en el soporte.

## Capítulo 1

### Generalidades

#### 1.1. Procesos de Hidrotratamiento.

A causa de la alta densidad energética y las formas físicas convenientes, en el presente, los productos del petróleo están siendo consumidos en grandes cantidades y este consumo continuo crece de manera alarmante, como consecuencia de la alta demanda de energía que existe actualmente a nivel mundial. Inevitablemente, esto trae como consecuencia un mayor impacto global en el ambiente, debido a la presencia de elementos como azufre, nitrógeno, carbono, algunas olefinas e hidrocarburos aromáticos presentes en el petróleo que, al ser quemados, producen óxidos contaminantes <sup>[6]</sup>. Estos óxidos tienen sus orígenes, tanto en el proceso de refinación del petróleo, como en el uso que se les da a sus derivados, principalmente la gasolina, utilizada como combustible para los vehículos, en los cuales las emisiones de los gases que se producen, son difíciles de controlar y de monitorear <sup>[7]</sup>.

Una aplicación reciente no convencional de los catalizadores heterogéneos es el control de la contaminación ambiental. Algunos de los procesos de refinación que se utilizan en la industria petrolera, como el Hidrotratamiento, logran un control indirecto de los contaminantes potenciales presentes en combustibles y lubricantes. Éste no fue el objetivo original de la aplicación de tales procesos, sino la necesidad de proteger otros catalizadores muy sensibles a los contaminantes en fase más avanzada de refinación. Hoy en día, ambos objetivos son igualmente importantes y la contaminación creciente por los crudos que deben ser refinados exige procesos más estrictos en materia ambiental <sup>[8]</sup>.

Actualmente, la protección del ambiente impone normas, cada vez más severas, para el control de los contaminantes atmosféricos y, por consecuencia, impone una reducción drástica de la concentración en compuestos de azufre, nitrógeno, metales y compuestos aromáticos en los combustibles para transporte <sup>[9]</sup>. Para enfrentar tales exigencias, se ha

desarrollado un grupo de procesos para la refinación del petróleo, los cuales han sido ampliamente usados para satisfacer las demandas ambientales, y han mejorado la calidad de los productos finales del mismo. Tales procesos se conocen con el nombre de Hidrotratamiento o hidroprocesamiento <sup>[10]</sup>.

El término Hidrotratamiento se usa, comúnmente, para referirse a la eliminación de heteroátomos (S, N, y O) y metales (V, Pb) de las diferentes fracciones de petróleo durante la refinación, sin alterar mucho el intervalo de ebullición de la alimentación. Esto involucra una cierta variedad de procesos catalíticos de hidrogenación, en los cuales se saturan hidrocarburos insaturados, puesto que, como concepto clásico, se tiene que el Hidrotratamiento es la remoción del heteroátomo de la molécula que lo contiene <sup>[11]</sup>. El Hidrotratamiento involucra dos grandes grupos; el primero de ellos es la hidroconversión, la cual se define como la capacidad de transformar la estructura de las moléculas orgánicas, que convierten los crudos pesados en productos livianos <sup>[12]</sup>. El segundo de ellos corresponde a la purificación, y comprende fundamentalmente a la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos. Ésta última consiste en la ruptura del enlace que contiene el heteroátomo, teniendo en cuenta este objetivo se clasifican como subprocesos de Hidrotratamiento como se muestra en la Tabla 1.1. Todos estos procesos son competitivos y ocurren de manera simultánea <sup>[13]</sup>.

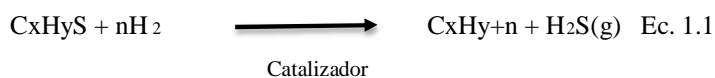
Tabla 1.1. Procesos de Hidrotratamiento

Reacción	Catalizador
Hidridenitrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada en presencia de nitrógeno
Hidrosulfuración (HDS)	Eliminación de azufre de una molécula orgánica sulfurada en presencia de hidrógeno
Hidrodesoxigenación (HDD)	Remoción de oxígeno de una molécula orgánica oxigenada en presencia de hidrógeno
Hidrodesmetalización (HDM)	Eliminación de metales de una molécula orgánica conteniendo metal en presencia de hidrógeno
Hidrogenación (HID)	Conversión de compuestos insaturados en presencia de hidrógeno
Hidrocrackeo (HCQ)	Rompimiento de una molécula orgánica larga en otra más corta en presencia de hidrógeno
Hidrodesaromatización (HDA)	Conversión de compuestos aromáticos en presencia de hidrógeno



### 1.1.1. Hidrodesulfuración.

Una de las aplicaciones más importantes de los procesos de Hidrotratamiento, lo constituye la Hidrodesulfuración (HDS), y se considera como una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia a nivel mundial <sup>[14]</sup>. Ésta ha sido una de las principales operaciones catalíticas en la industria petrolera, y la utilización actual de petróleo más pesado, aunada a las nuevas regulaciones ambientales, ha impulsado un desarrollo adicional en la HDS en los últimos tiempos. La Hidrodesulfuración es el proceso catalítico de remoción de azufre contenido en varios compuestos orgánicos presentes en los distintos cortes de petróleo, y está regido por la reacción general presente en la ecuación 1.1. <sup>[15]</sup>.



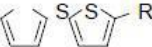
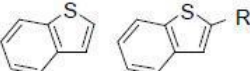

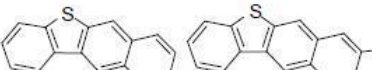
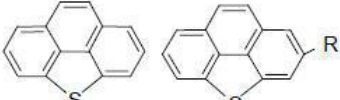
En este proceso, el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador y se elimina el azufre en forma de  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>[16]</sup>.

En las reacciones de Hidrodesulfuración se conoce que la intervención del catalizador implica una transferencia de electrones entre el organosulfuro y el metal. En este proceso, se sabe que mientras más expuesto esté al átomo del metal, más activo será. En conclusión, el proceso de Hidrodesulfuración ocurre sobre los átomos superficiales de la fase activa del catalizador y, en consecuencia, mientras mayor sea el área superficial disponible con fase activa, más centros activos serán accesibles y la catálisis será óptima. Cuando se hidrogena el catalizador, se generan vacancias de azufre sobre la superficie, y en estas vacancias se adiciona la molécula del organosulfuro. Por otra parte, existen otras teorías que proponen que el centro activo del catalizador son los átomos utilizados como promotor (Ni o Co). La asociación entre el promotor y el metal se describe como una asociación sinérgica al considerar el fuerte incremento de la actividad del catalizador respecto a las actividades de los componentes separados <sup>[17]</sup>.

### 1.1.2. Mecanismos de reacción en HDS y Reactividad.

Existen varios mecanismos propuestos para las reacciones de Hidrodesulfuración, los cuales usan como moléculas modelo tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno. Estos compuestos son representativos de los compuestos orgánicos de azufre presentes en el petróleo <sup>[18]</sup>, los cuales se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Compuestos de S en el crudo

Tipos de compuestos	Estructuras	Reactividad
Tioles (mercaptanos)	R-SH	↑
Disulfuros	R-S-S-R'	
Sulfuros	R-S-R'	
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		
Benzonaftotiofeno		
Benzo[def]dibenzotiofeno		R

De todos estos compuestos, el más ampliamente usado como modelo de la reacción de HDS a nivel de laboratorio es el tiofeno, ya que éste y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas son los más abundantes en los crudos, además es uno de los compuestos sulfurados menos contaminantes por lo cual se facilita su manejo. La reactividad de HDS depende críticamente del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contiene azufre <sup>[19]</sup>.

En un catalizador compuesto por Co y Mo, el promotor (Co) es quien orienta la reacción hacia una ruta, es decir, dirige la ruta de la reacción de la fase activa. En este caso el Co orienta al Mo a unirse al S, así como el Ni orienta a la ruta de Desnitrogenación.

Cuando se hidrogena el catalizador, se generan vacancias de azufre sobre la superficie, y en estas vacancias se adiciona la molécula del organosulfuro. Por otra parte, existen otras teorías que proponen que el centro activo del catalizador son los átomos utilizados como promotor (Ni o Co).

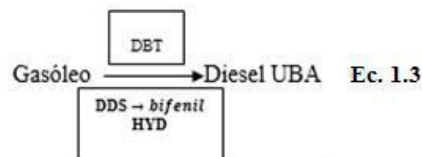
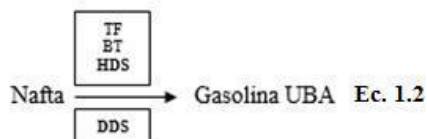
Los catalizadores de Hidrotratamiento, antes de ser utilizados en reacciones de HDS, son sometidos a un pretratamiento químico y físico, con el objetivo de promover la formación de la fase activa. La activación puede obtenerse por distintos procedimientos, tales como reducción con hidrogeno, sulfuración y métodos acoplados reducción-sulfuración para reacciones de HDS. Por lo tanto, es importante comprender el proceso de pretratamiento para así entender el porqué de su actividad, resistencia y estabilidad en el tiempo.

La reacción de HDT es exotérmica e irreversible, bajo las condiciones típicas de proceso. La conversión del DBT en bifenilo, es favorecida a la temperatura del proceso industrial, entre 320°C y 450°C, con un  $H^\circ = -11$  kcal/mol. Los sulfuros, tioles y tiofenos de bajo peso molecular en general, son más activos que los BT y DBT presentes en el crudo, debido a su solubilidad y propiedades químicas. En los compuestos pertenecientes al grupo tiofeno, la reactividad se incrementa con la disminución del número de anillos, siempre y cuando estos no sean cuatro o más, en cuyo caso la reactividad de los compuestos se incrementa, con el aumento en el número de anillos aromáticos presentes. Razón por la cual, se plantean dos posibles mecanismos de reacción para la HDS

### 1.1.3. Rutas de Reacción para HDS.

En general, se han propuesto diversos criterios para explicar los productos obtenidos durante la reacción. Una de ellas propone que la hidrogenólisis del enlace C-S, para dar lugar al 1,3 butadieno, el cual es un paso previo de la hidrogenación para la formación de butano y la eliminación de H<sub>2</sub>S. Alternativamente, se propone un re arreglo interno, de tal manera que el hidrógeno que se elimina proviene de la posición β al átomo de azufre del anillo, mediante una Hidrodesulfuración intramolecular. Esta última teoría está soportada por la distribución de productos provenientes del tiofeno hidrogenado. Otras investigaciones, basadas en la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, han propuesto un mecanismo directo para la reacción de HDS hacia butano. Estos autores proponen un mecanismo concertado, donde los intermediarios de la reacción quedan retenidos en los sitios superficiales mientras eso ocurre <sup>[20]</sup>.

La Hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos se realiza mediante dos vías de reacción. La ruta de reacción depende de la molécula que contiene el azufre. Por ejemplo, la HDS de la nafta, para gasolina UBA, moléculas como el tiofeno o DBT se hidrodesulfuran principalmente por la ruta de DDS. En contraste para producir diésel UBA, moléculas de DBT se desulfurizan, tales reacciones se presentan en las ecuaciones 1.2 y 1.3..



- **Hidrodesulfuración Directa (DDS)**

La primera ruta es la hidrogenólisis o desulfuración directa, en la cual el átomo de azufre es directamente removido de la molécula, en esta ruta se obtienen como productos el bifenilo y sulfuro de hidrógeno.

- **Hidrogenación (HYD)**

La segunda ruta es la hidrogenación, en esta, el anillo aromático se hidrogena y subsecuentemente es removido el átomo de azufre, como productos se obtienen el ciclohexil benceno y sulfuro de hidrógeno. Este mecanismo está limitado termodinámicamente por la temperatura, ya que la constante de equilibrio para la hidrogenación de tiofeno en tetrahidrotiofeno, es menor a la unidad a temperaturas por encima de los 350°C.

Ambas rutas ocurren en paralelo, empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador.

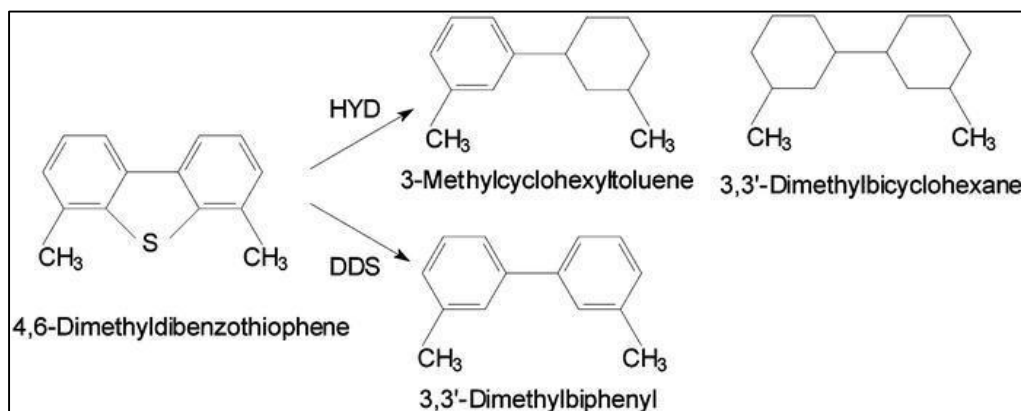


Figura 1.1. Rutas HYD y DDS <sup>[20]</sup>

El DBT es transformado a través de 2 rutas de reacción, la (DDS) que guía al bifenil y la Hidrogenación (HYD) ruta que guía primero a intermediarios hidrogenados, pero finalmente después del paso de desulfuración a ciclohexilbenceno (CHB).

Los sitios de desulfuración directa (DDS) son sitios coordinadamente insaturados localizados en las orillas de cristales de Mo<sub>2</sub>S. Por otro lado, ha sido propuesto que los sitios de hidrogenación se localizan en la capa superior de los cristales de Mo<sub>2</sub>S, también en los sitios de azufre con carácter metálico localizados cerca de la orilla llamados “Brim sites”.

En los catalizadores de HDS convencionales, CoMo y NiMo, el Co y el Ni promueven la ruta de desulfuración directa (DDS) de las moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT). Esta característica los hace poco eficientes para realizar la HDS de moléculas con impedimentos estéricos como el 4,6-dimetilDBT. Entre las alternativas para aumentar la actividad y selectividad en HDS de los catalizadores basados en Mo<sub>2</sub>S se encuentran: la utilización de metales nobles como promotores y hacer modificaciones a la acidez del soporte. En cuanto a la modificación de la acidez del soporte, la literatura indica que la utilización de materiales con carácter ácido favorece el desarrollo de la función hidrogenante de los catalizadores basados en metales nobles y convencionales.

#### **1.1.4. Sistemas catalíticos.**

La selección adecuada del soporte, representa un enfoque promisorio en el desarrollo de catalizadores con mayor selectividad. En los procesos catalíticos de HDS se han utilizado metales nobles como promotores y una gran variedad de arcillas, zeolitas y mezcla de óxidos como soportes catalíticos. En los últimos años herramientas computacionales se utilizan con mayor frecuencia, para el entendimiento a nivel atómico de los catalizadores de HDS, con el fin de poder esclarecer la ciencia de la HDS catalítica, obteniéndose como resultados, una buena definición de la estructura cristalina de las fases de los catalizadores basados en disulfuro de molibdeno, la proposición de métodos, como el modelo de presencia de borde, más conocido como "rim-edge model", para explicar las diferencias entre las características geométricas de estos cristales y el estudio de la estructura de la fase sulfurada. Lo que ha dado base a la postulación de la fase activa Co-Mo-S como promotora de HDS, constituyéndose en el modelo de gran aceptación en la comunidad científica.

##### **1.1.4.1. Sistemas catalíticos tradicionales.**

Los catalizadores más utilizados en procesos de HDS, son sistemas basados en MoS<sub>2</sub><sup>[21]</sup>. Este compuesto presenta una actividad sobresaliente para HDS entre los sulfuros de metales de transición, y un costo relativamente bajo del molibdeno. Se ha demostrado que otros

metales como Co y Ni, al ser combinados con él, aumenta su actividad de HDS, además se nota que la forma cristalina de las fases activas, la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición y las propiedades catalíticas de los sistemas CoNiMo/Carbon-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influyen sobre la actividad catalítica y las reacciones de hidrogenación [22]. Este tipo de sistemas catalíticos son muy activos para procesar crudos convencionales livianos, sin embargo, presentan baja actividad frente a los compuestos de azufre altamente refractario. Para aumentar la actividad y selectividad de un catalizador, ante un grupo de compuestos resistentes, existen dos factores de rigor que suelen analizarse: la selección de un metal promotor y de un soporte adecuado. La actividad catalítica en la HDS y las reacciones de hidrogenación, dependen de la forma cristalina de la fase activa y a la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición.

#### **1.1.5. Sitios de Reacción en el modelo CoMo.**

Es bien conocido que la producción de Diésel libre de azufre requiere de Hidrotratamiento catalítico para la remoción de compuestos de azufre. Un Hidrotratamiento común en catálisis para eliminación de compuestos de azufre, involucra metales como el Co, el Ni y el Mo. Estos metales activos son dispersados en el soporte. Los investigadores de Topsoe descubrieron que la actividad catalítica de HDS está correlacionada con la concentración de las estructuras de CoMoS, las cuales están dispersas en el material de soporte. Esto significa que, la estructura CoMoS es el corazón de la catálisis, y es aquí donde la extracción e hidrogenación toma lugar.

##### **1.1.5.1. Sitios de Extracción.**

Los sitios de extracción para la ruta directa (DDS) están localizados en las orillas de la estructura CoMoS, se descubrió que existen 2 tipos de estructuras CoMoS; el tipo I y el tipo II. Los de tipo I se cree que están fuertemente enlazados al soporte, los de tipo II exhiben una actividad más alta y están ligados más débilmente al soporte. Los de tipo II pueden ocurrir

por apilamiento de los bloques, en este caso las capas superiores serán de tipo II y la capa del fondo será de tipo I.

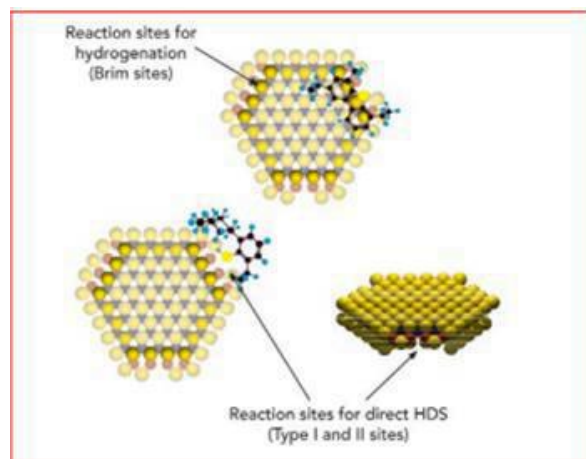


Figura 1.2. Sitios de Reacción

### 1.1.5.2. Sitios de Hidrogenación.

Todos los procesos de Hidrotratamiento conllevan actividad de hidrogenación. En la parte superior de los bloques de CoMoS, cerca de los bordes, existen sitios BRIM especiales (BRIM: borde) con carácter metálico, así se observa que el tiofeno puede ser hidrogenado y abrir su anillo en los sitios brim.



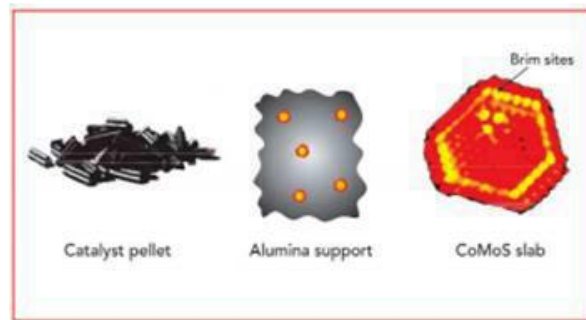


Figura 1.3. Sitios de CoMoS

Para el catalizador de Mo, la incorporación de Co en la estructura de borde disminuye la fuerza de unión de S, y por lo tanto reduce la cobertura de S sobre la superficie del borde. La sustitución de un átomo de Mo en el borde de Mo o el borde de S de una celda de  $\text{MoS}_2$  por un átomo promotor (Co) produce la mitad de la superficie de borde en los bordes de Mo o S con promotor sustituido.

Una superficie de borde con promotor sustituido puede ser generada por la sustitución de todos los átomos de Co en el borde Mo o la superficie del borde S por átomos de promotor (Co).

Los resultados para la sustitución con Co se muestran en la figura 1.4. En ella se muestra que el Co incorporado en el borde S es más estable que en el borde W o la estructura  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , se indica que el borde prefiere los promotores Ni o Co. Termodinámicamente ambos tanto el Ni como el Co son estables en los bordes  $\text{WS}_2$  por la sustitución del borde por átomos de W.

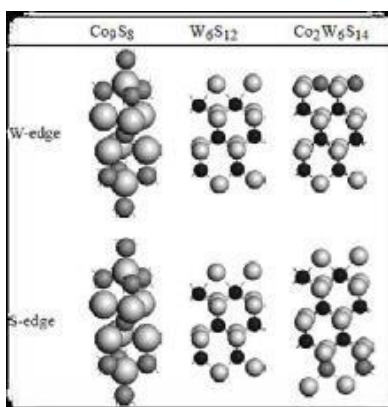


Figura 1.4. Átomo de Co en el borde

En el primer paso, uno de los anillos de benceno de los alquilos sustituidos del dibenzotiofeno es hidrogenado en los sitios brim en la superficie del bloque CoMoS. Después del rompimiento de uno de los enlaces C-S, la molécula de S migra al sitio de extracción en la orilla del bloque CoMoS, donde el S es extraído en el segundo paso.

## 1.2. Catalizadores Heterogéneos.

La catálisis es un área muy importante dentro del campo de la química que reside en innumerables procesos químicos, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial. Una gran variedad de productos tales como medicamentos, polímeros, fibras, combustibles, pinturas, lubricantes y otros productos químicos de alto valor añadido que son esenciales para el ser humano<sup>[23]</sup>, no serían posibles en ausencia de catalizadores que se encuentran presentes en el 90% de los procesos químicos.

La dificultad de separar un catalizador homogéneo de los productos de reacción ha hecho que, a pesar de las ventajas que el empleo de éstos presenta y su gran variedad de aplicaciones, muchos de estos catalizadores homogéneos no hayan sido comercializadas.

Para superar este problema, químicos e ingenieros han investigado una gran variedad de estrategias entre las que el uso de un catalizador heterogéneo aparece como la solución más lógica. Los catalizadores heterogéneos ofrecen oportunidades únicas como sustitutos de ácidos o bases tipo Brønsted o Lewis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etc.), además de la posibilidad de diseñar un catalizador de acuerdo con los requerimientos de una reacción concreta, presentan numerosas ventajas para la industria química entre las que cabe destacar <sup>[24]</sup>.

1. Fácil separación del catalizador de los reactivos y/o productos.
2. Fácil reciclado del propio catalizador.
3. Menor producción de productos no deseados.
4. Menor contaminación del producto por el catalizador.
5. Fácil adaptabilidad a un proceso continuo.

La complejidad de los procesos para crudos cada vez más difíciles de tratar, ha producido la necesidad de desarrollar catalizadores con actividad catalítica y selectividad mejorada. Estos dos aspectos se pueden conseguir desarrollando un material catalítico con la estructura y dispersión de los centros activos diseñada para los fines propuestos.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor. La fase activa, como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola especie química o un conjunto de ellas. Sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, y que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Entre los soportes más utilizados se encuentran la sílice, el carbón activado, las zeolitas y la alúmina. El promotor es aquella sustancia que, incorporada a la fase activa, en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Algunos de los metales que actúan como promotores son los metales nobles (por ejemplo, platino, paladio, rodio, entre otros), pero debido a que tienen un costo muy elevado, han sido reemplazados por metales como níquel, hierro y cobalto <sup>[25]</sup>. Existe una variedad de métodos para la preparación de catalizadores; la elección de uno de ellos influye en el

comportamiento del catalizador final, puesto que las características del catalizador vienen dadas por toda su historia previa de preparación. En general, los métodos de preparación pueden presentarse como una serie de etapas elementales u operaciones tecnológicas, en los cuales los sólidos sufren diversos tratamientos que influyen sobre las propiedades finales de la fase catalítica <sup>[26]</sup>.

Los métodos más utilizados en la preparación de catalizadores son los siguientes:

- **Método de síntesis directa:** El cual consiste en incorporar la fuente del metal, directamente con el surfactante, de tal manera que este quede atrapado en la estructura del material poroso. Esta técnica presenta desventajas, porque el metal, al estar dentro de la matriz, puede generar sitios activos poco accesibles a los reactantes para el proceso de reacción. <sup>[27]</sup>.
- **Método de precipitación y coprecipitación:** Durante el cual se deposita el agente activo sobre el soporte a partir de una solución. En primer lugar, se prepara una solución del componente activo y el promotor (si los hay) y se le agrega el soporte para formar una suspensión. A continuación, se modifica alguna de las condiciones como el pH, para provocar la precipitación del agente activo sobre el soporte <sup>[28]</sup>.
- **Método de precipitación-formación de gel:** En este método, se hace aparecer, bajo la forma de una fase sólida, al elemento deseado, a partir de una solución de una de sus sales, y por adición de un agente de precipitación. Dependiendo de las características del producto de reacción, carácter líofobo o liófilo, se formará un verdadero precipitado o una estructura tipo gel <sup>[29]</sup>.
- **Método de fusión térmica:** Consiste, como su nombre lo indica, en la fusión de los componentes del catalizador (incluyendo promotores) en un horno eléctrico a una temperatura aproximada de 1600°C. Seguidamente, se enfría y la mezcla sólida es pulverizada para darle el tamaño de partícula deseado. En esta etapa, el catalizador tiene una porosidad muy baja que es incrementada de manera significativa por la reducción que ocurre en el reactor <sup>[29]</sup>.

- **Método de impregnación incipiente:** La técnica se fundamenta en el contacto del soporte preparado con una solución de sal de la especie catalítica, bajo tratamiento térmico hasta sequedad. La posterior calcinación descompone la sal y produce la deshidratación de la superficie del soporte, quedando el metal de interés como agente activo a nivel superficial. De éste proceso se obtienen materiales donde el metal está disponible sobre la superficie del sólido, generando sitios activos más disponibles. Además, el proceso de desmetalización es casi nulo, induciendo un menor tiempo de exposición durante la calcinación. La escogencia del método a utilizar influye en el comportamiento del material final, y sus características vienen dadas por la técnica de preparación con la cual se realicen <sup>[27]</sup>.

De acuerdo con el número de partículas metálicas diferentes que se encuentran sobre el soporte, los catalizadores se clasifican en: monometálicos, bimetálicos y multimetálicos. Se ha comprobado que, generalmente, a medida que aumenta el número de metales diferentes sobre el soporte, como centros activos, el catalizador se hace superior en estabilidad, selectividad y actividad <sup>[30]</sup>.

### 1.2.1. Elementos de un Catalizador Heterogéneo.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

- **La fase activa.** Como su nombre lo indica, es la responsable de la actividad catalítica. Esta fase puede ser una sola especie química o un conjunto de ellas. Sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Entre los componentes más utilizados para reacciones de HDS, se encuentran el molibdeno y el tungsteno.
- **El promotor.** Es aquella sustancia que, incorporada a la fase activa, en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de

sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Algunos de los metales que actúan como promotores son los metales nobles (por ejemplo, platino, paladio, rodio, entre otros), pero debido a que tienen un costo muy elevado, han sido reemplazados por metales como níquel, hierro y cobalto.

- **Soporte.** Es el material que contiene las fases activas del catalizador, Originalmente la intención de soportar la fase activa fue sólo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. La dispersión de las fases activas se puede ver notablemente modificada cuando ésta es depositada en soportes de distinta naturaleza. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte, que puede variar desde valores inferiores a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , hasta más de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Se ha comprobado que, en determinadas circunstancias, el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa (catalizadores bifuncionales). Así mismo se ha demostrado la posible influencia, tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie <sup>[25]</sup>

La asociación entre el promotor y el metal se describe como una asociación sinérgica al considerar el fuerte incremento de la actividad del catalizador respecto a las actividades de los componentes separados.

### **1.2.2. Catalizadores Bifuncionales.**

En un catalizador bifuncional, tanto el soporte, como la fase soportada activan distintos pasos elementales para la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos.

Es evidente que los materiales generalmente utilizados como soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) pueden presentar actividad catalítica por sí mismos. Si a la función catalítica del soporte, se añade la correspondiente a la fase soportada (por ejemplo, la de un metal activo para

hidrogenar o deshidrogenar) se tiene un material de doble función activa, es decir un catalizador bifuncional).

La mayor utilización industrial de este tipo de catalizadores tiene lugar en la reformación de gasolinas, proceso con el que se aumenta su índice de octano. El mecanismo de estos sistemas catalíticos fue propuesto por Heinemann y colaboradores y es conocido como teoría de la olefina intermediaria.

En el caso de metales soportados, la reacción tiene lugar inicialmente en el metal, originándose un intermediario que posteriormente se transforma por la acción del soporte <sup>[25]</sup>.

### **1.2.3. Consideraciones sobre el diseño.**

Entre los factores que determinan de una forma macroscópica el diseño de un catalizador heterogéneo, pueden detectarse los siguientes: actividad, selectividad, área superficial y distribución de poros, propiedades químicas, propiedades físicas y regeneración.

#### **1.2.3.1 Actividad.**

La actividad puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma al entrar en contacto con el catalizador. Evidentemente un catalizador que presenta una actividad elevada, permitirá llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor <sup>[25]</sup>.

#### **1.2.3.2. Selectividad.**

En general, se entiende por selectividad de un producto determinado la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado. Sin duda, la selectividad es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador, mientras que

la estabilidad está relacionada directamente con la vida útil del catalizador. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantiene casi invariable frente al tiempo de utilización. La fuerte estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que deben transformarse. En general, puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador constituye el fundamento del diseño correcto del mismo. Tanto la actividad como la selectividad y la vida del catalizador, dependerán en forma directa de la naturaleza de la fase utilizada. Por este motivo, los catalizadores suelen utilizarse según las características de las fases activas que los componen. En este aspecto se distingue dos grandes grupos. El primero, los forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres <sup>[25]</sup>.

#### **1.2.3.3. Área Superficial y Distribución de Poros.**

Es característico de los catalizadores heterogéneos presentar una estructura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener una superficie interna superior a los 1000 m<sup>2</sup>/g. Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y por tanto se verán en principio favorecidas por catalizadores de área elevada; sin embargo, conviene tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir la libre entrada y salida de reactantes y productos de la reacción. Por tanto, se ha de llegar a un compromiso entre la distribución de tamaños de los poros y la superficie total del catalizador, donde intervienen fenómenos de transferencia de materia y calor y la cinética de la propia reacción química.

#### **1.2.3.4. Propiedades Químicas.**

Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados “venenos”, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse.



En la Tabla 1.3 se aprecian algunos ejemplos de catalizadores y las reacciones en las que intervienen, así como sus venenos <sup>[25]</sup>.

Tabla 1.3. Venenos Frecuentes <sup>[25]</sup>

Reacción	Catalizador	Veneno
Cidación de parafinas	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Parafinas no aromatizables
Aromatización	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Reformación de gasolinas	Pt, Pd	Compuestos sulfurados
Fischer-Trops	Fe, Co	S
Hidrogenación	Ni, Pt, Pd	Compuestos de S, Se, A, Zn, Hg, Piridina, Zn
Desintegración	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quinoleina, bases orgánicas, H <sub>2</sub> O, compuestos de metales pesados, S, Cu, Cl

En general, el fenómeno de “envenenamiento” es un problema de selectividad de adsorción. Es decir, los llamados “venenos” se adsorben sobre el catalizador fuertemente y en forma preferencial, impidiendo así que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos. En otras ocasiones los “venenos” no solo originan la eliminación de centros catalíticamente activos, sino que, actuando como nuevos centros, catalizan la reacción a productos indeseables.

#### 1.2.3.5. Propiedades Físicas.

En los reactores de lecho fijo el catalizador debe soportar el peso de la columna que constituye la masa catalítica en el interior del reactor. La determinación de la resistencia a la compresión, se realiza mediante equipos especiales y se acostumbra expresar su valor en kg/cm<sup>2</sup>.

Los catalizadores deben también presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión: en los reactores de lecho fijo, los gases reactivos y diluyentes, pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades, lo que en algunas ocasiones provoca su deterioro.

Los catalizadores deben presentar también resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la carga del reactor. Por otro lado, las características de los procesos en que se emplean catalizadores, imponen a estos una morfología determinada; es decir, los catalizadores deben producirse con la forma y tamaño que resulten más convenientes a las particularidades del proceso.

En relación con las propiedades térmicas, en general se busca que los catalizadores presenten una buena conductividad, de que los intercambios de calor, tanto para ceder calor al sistema, como para eliminarlo, sean favorecidos.

En ocasiones la fase activa del catalizador puede presentar una presión de vapor relativamente grande en las condiciones de operación. Para evitar la pérdida del compuesto activo, se recurre a soluciones que dependen de las características del catalizador.

#### **1.2.3.6. Regeneración.**

La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica, tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama “envenenamiento”. Una tercera forma de desactivación, es la originada por el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador.

La estructura y textura de los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea y ésta es la razón fundamental de envenenamiento. Las causas más comunes de éste fenómeno son; la recristalización de la masa catalítica, el

aumento del tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta, la reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas inactivas y la pérdida de materia activa.

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. En estos casos, mediante tratamientos denominados de regeneración o reactivación, puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

Las operaciones de regeneración más frecuentes son: quemado de los depósitos de carbón, desorción de las impurezas depositadas mediante arrastre con corrientes gaseosas y adición de reactivos.

La relación entre la industria y la catálisis ha promovido avances en distintas tecnologías, donde lo más conocido está vinculado a la producción de combustibles, así como otros derivados del petróleo. En la actualidad, muchas de las investigaciones realizadas van dirigidas a la preparación de catalizadores selectivos para los procesos químicos más importantes, incrementándose las posibilidades de síntesis de nuevas sustancias y consiguiéndose un mayor rendimiento económico en la industria química moderna <sup>[31]</sup>.

### **1.3. Soporte SBA-15.**

Por medio de procedimientos de tipo ácido, se han sintetizado materiales mesoporosos como:

- SBA-1 (grupo cúbico)
- SBA-3 (estructura análoga a la MCM-41)
- SBA-15 (estructura hexagonal plana)

Una nueva ruta sintética introdujo el uso de copolímeros tribloque los cuáles consisten en óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, PEO) x(PPO)y(PEO)x,

de nombre comercial Pluronic, los cuáles poseen la habilidad de formar cristales líquidos. Uno de los materiales más destacados del tipo cristalográfico es el SBA-15, poseedor de una estructura hexagonal de dos dimensiones, con un alto ordenamiento de canales mesoporosos uniformes, que llegan a presentar hasta 500 Å, con paredes mesoporosas de entre 30 y 90 Å, mismas que le proveen paredes térmica e hidrotérmicamente estables.

La síntesis del SBA-15 se lleva a cabo en medio ácido, se emplea el Pluronic como agente director de la estructura. La temperatura empleada en la síntesis ajusta el tamaño de poro y el grosor de las paredes del silicato, oscilando desde los 35°C hasta los 140°C, por tiempos entre 11 a 72 horas. <sup>[32]</sup>

Una de las particularidades de la SBA, los canales mesoporosos se conectan aleatoriamente mediante microporos, los cuáles se presentan debido a la hidrofilia de las cadenas de grupos EO (óxido de etileno), que quedan atrapadas en las paredes durante el proceso de condensación, y tras su eliminación en la calcinación generan esta microporosidad adicional. <sup>[33]</sup>

Como resultado de esta característica, los canales no presentan una superficie uniforme, si no de textura irregular, como se presenta en la figura a continuación.

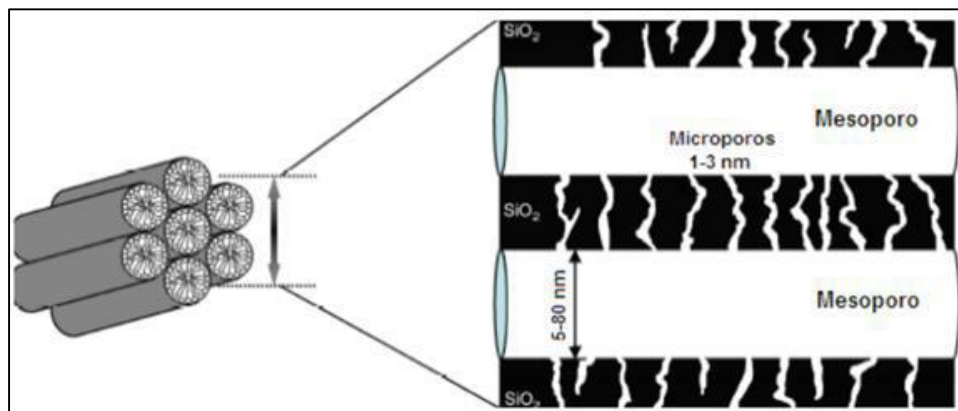


Figura 1.5. Representación de la estructura meso y micro porosa de un silicato de tipo SBA-15

### 1.3.1. Síntesis de SBA-15.

En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal. En la figura 1.6 se esquematizan las etapas de síntesis de SBA-15 <sup>[34]</sup>.

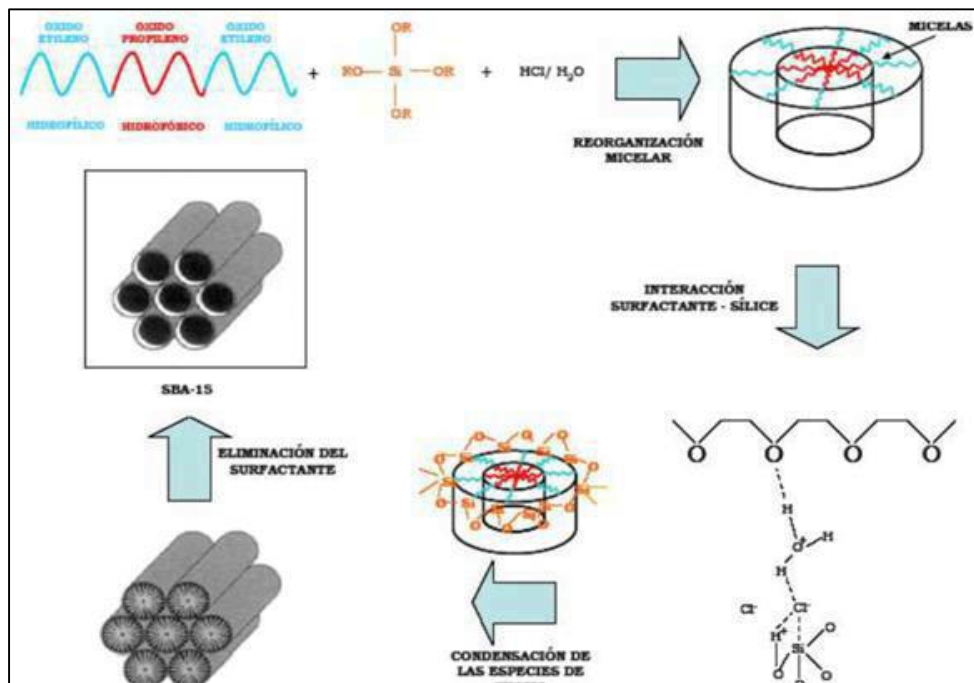


Figura 1.6. Mecanismo de síntesis de SBA-15 [34]

Las propiedades de los materiales mesoporosos y los avances en las investigaciones de sus síntesis han producido una expansión en los procedimientos, adaptando los precursores de silicio, la temperatura y el pH en las síntesis. En la tabla 1.4 se mencionan las principales familias de materiales y las síntesis de varios silicatos mesoporosos [35].

Tabla 1.4. Resumen de las rutas y síntesis de materiales mesoporosos [35]

Ruta de síntesis	Material	Surfactante, pH, T.	Grupo espacial	Intervalo de poro (nm)
$S^+I^-$	MCM-41	CTMA <sup>+</sup>	P6 mtz	1, 5-4 hasta 10
$S^+X-I^+$	SBA-3	CTMA <sup>+</sup> Ácido, 298°K	P6 mtz	1,8-3, 3
$S^0I^0$	HSM	Amina primaria neutra, neutro	P6 mtz	
$N^0f^0$	MSU-X	No-iónico PEO. Neutro, 298°K	Tipo gusano	2-5, 8
LCT		No-iónico PEO. (alta concentración), pH -2, 318°K		3
$S^0I^0 / N^0I^0$	SBA-15	P123 (Pluronics). Ácido, 308°K+333-383°K	P6 mtz	4-12 HASTA 30 (Trimetilbenceno)
-	-	TritónX-100. pH 3-10.5 (277°K), 298-313°K	Desordenado	pH 5-8. 1.5-2.5 pH >8. 4-5
$N^0I^0$	MSU-H	P123 (Pluronics). Neutro, 308°K+333-383°K	P6 mtz	7.6-11.9
$N^0I^0$	MSU-X	Tergitol, Tween, pH 2-4 (ajuste de pH)	Tipo gusano-3D	2-5
-	-	P123. Ácido-neutro 313°K, 373°K	Desordenado	9-50
-	MCM-41	CTMA, Neutro, 298°K	P6 mtz	<3
-	COK-12	P123 pH 5-6.5, 298°K	P6m	4.5-6.5, hasta 12 tras calentar

### 1.3.2. Síntesis directa.

Los procedimientos para la incorporación mediante síntesis directa de metales y otras moléculas en silicatos mesoporosos son muy variados. La figura 1.7 muestra algunas formas de incorporación de funcionalidades en la matriz de materiales silíceos. En general, las funcionalidades químicas se incorporan en las paredes del silicato y no en la superficie,

usando las interacciones deseadas durante la formación in situ de los materiales funcionalizados. Así, se reduce a la lixiviación y aglomeración de los grupos funcionales, estando incluidos en las paredes del material <sup>[36]</sup>.

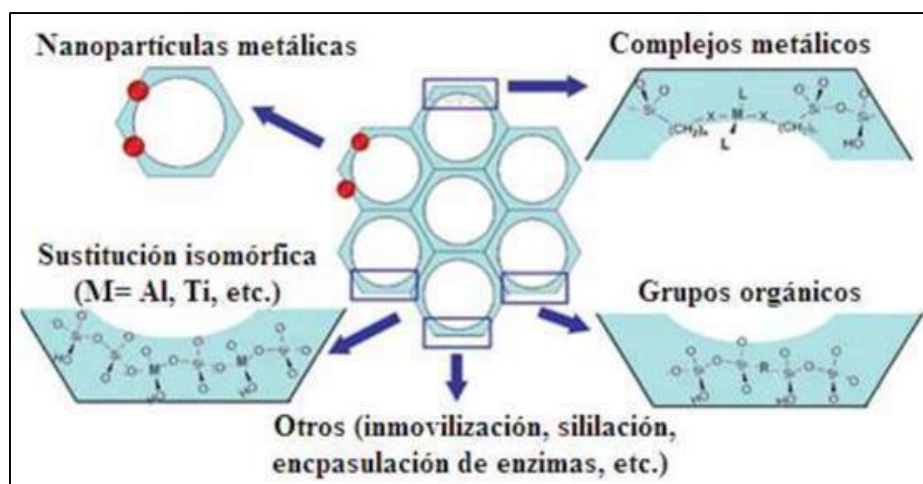


Figura 1.7. Funcionalización in situ de materiales silíceos mesoporosos <sup>[36]</sup>

La incorporación de metales en los materiales de SBA-15 mediante síntesis se dificulta debido a las condiciones requeridas para el proceso, las cuáles deben ser en un medio muy ácido. En medio ácido los metales se encuentran presentes sólo en forma catiónica y no en forma oxigenada, por lo que el heteroátomo no puede introducirse en las paredes mesoporosas de la manera adecuada.

### 1.3.3. Métodos Post-síntesis.

Mediante los métodos post-síntesis, se pueden incorporar distintas funcionalidades químicas en la superficie de los materiales silíceos. Una de las técnicas usadas es mediante la condensación con grupos hidroxilo anclando los grupos funcionales a la superficie del soporte. Gracias a la funcionalización con diferentes siloxanos, incorporados directamente o



anclados en los mesoporos y la superficie externa, se generan materiales catalíticamente activos en varios procesos [37].

La adición post-síntesis en materiales mesoporosos presenta algunos inconvenientes, dos de los más destacados son el bajo control sobre la distribución y localización del material incorporado, y el bloqueo parcial de poros [37].

Frente a la incorporación de metales in situ, las nanopartículas soportadas siguiendo los procedimientos post-síntesis suelen interactuar débilmente con el soporte lo que puede conllevar una deficiente dispersión en los materiales, especialmente si el tamaño de los poros es similar o menor al tamaño de las nanopartículas (NP). Incluso en el caso de las NP que se encuentren homogéneamente dispersas en el soporte, según las condiciones de reacción, pueden aglomerarse (sinterizar) y/o lixiviar [38].

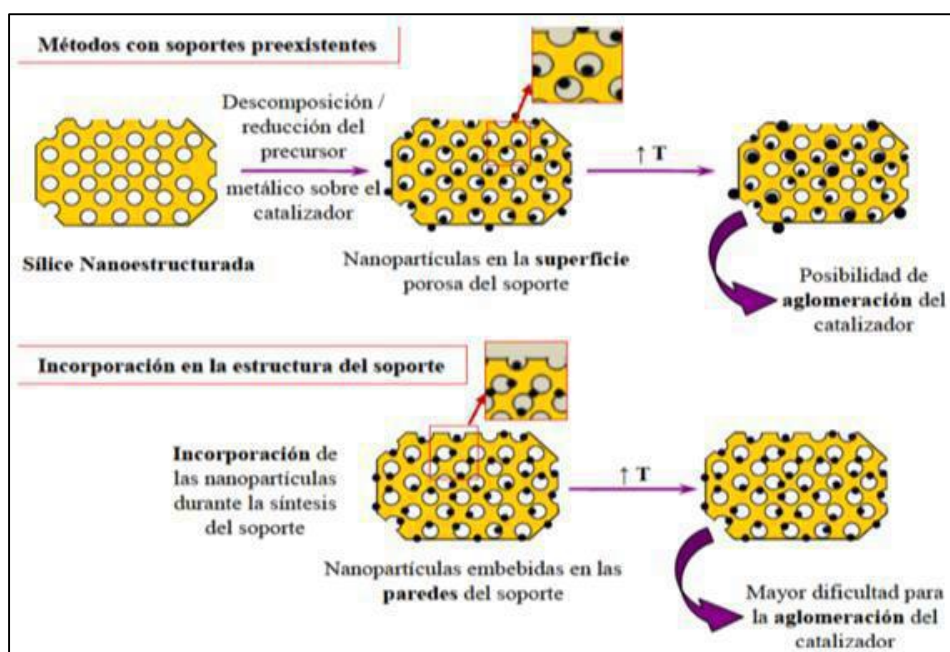


Figura 1.8. Efecto de la temperatura en nanopartículas metálicas soportadas sobre silicatos mesoporosos. Método post-síntesis vs método in situ [38]

#### **1.3.4. Métodos mecano-químicos.**

El método mecano-químico puede considerarse un procedimiento físico-químico en el que, a través de la molienda de los dos componentes fundamentales de la síntesis, la sal precursora del óxido metálico y el soporte mesoporoso, ambos en estado sólido, se realiza la incorporación teniendo como ventajas la no utilización de disolventes y poder utilizarla en cualquier tipo de síntesis.

#### **1.4. Interacción de las fases activas y el soporte.**

Los metales de transición son los más usados en la HDS debido a que son los metales más activos ya que durante la etapa de sulfuración, los óxidos formados durante la calcinación se transforman en sulfuros. Es durante esta etapa que se forma la fase activa del catalizador.

La mejora de la actividad de la HDS producida por el promotor es probablemente el aspecto más complejo debido a que incrementa la actividad de los sitios activos del Mo. El rol del promotor Co en los catalizadores de HDS obstaculiza una disminución en el número de sitios activos cuando el catalizador es sometido a la sulfuración. Un catalizador sin promotor disminuye la cantidad de sitios activos en un 60 %. La dispersión de las fases activas se mantiene cuando el catalizador es transformado del estado óxido al estado sulfuro.

En catalizadores de HDS, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni) en fases Co-Mo (W)-S o Ni-Mo (W)-S se depositan sobre el soporte. El soporte provee alta área específica para maximizar la dispersión de la fase activa, así como para proporcionar mayor estabilidad mecánica al catalizador.

### **1.5. Boro.**

El Boro es un sólido altamente refractario, de baja densidad, baja conductividad eléctrica, de pequeño tamaño y alta energía de ionización, así como afinidad por el oxígeno.

El boro forma parte de los elementos denominados metaloides o semimetales. Este tipo de elementos tienen propiedades intermedias entre metales y no metales. En cuanto a su conductividad eléctrica, este tipo de materiales al que pertenece el boro, son semiconductores.

El estado del boro en su forma natural es sólido (no magnético). El boro es un elemento químico de aspecto negro y pertenece al grupo de los metaloides. El número atómico del boro es 5. El símbolo químico del boro es B. El punto de fusión del boro es de 2349 grados Kelvin o de 2076,85 grados Celsius o grados centígrados. El punto de ebullición del boro es de 4200 grados Kelvin o de 3927,85 grados Celsius o grados centígrados.

Uno de los usos del Boro es en los borosilicatos, el vidrio de borosilicato tiene una resistencia excepcional a los golpes térmicos (cambios bruscos de temperatura que provocan que el vidrio se rompa). En la tabla 1.5 se observa un comparativo de las características del Boro y el Silicio <sup>[39]</sup>

Tabla 1.5. Comparativo de propiedades del Boro y el Silicio <sup>[39]</sup>

<b>Símbolo químico</b>	B	Si
<b>Número atómico</b>	5	14
<b>Grupo</b>	13	14
<b>Periodo</b>	2	3
<b>Aspecto</b>	negro	gris oscuro azulado
<b>Bloque</b>	p	p
<b>Densidad</b>	2460 kg/m <sup>3</sup>	2330 kg/m <sup>3</sup>
<b>Masa atómica</b>	10.811 u	28.0855 u
<b>Radio medio</b>	85 pm	110 pm
<b>Radio atómico</b>	87	111
<b>Radio covalente</b>	82 pm	111 pm
<b>Configuración electrónica</b>	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
<b>Electrones por capa</b>	2, 3	2, 8, 4
<b>Estados de oxidación</b>	3 (levemente ácido)	4
<b>Estructura cristalina</b>	romboédrica	cúbica centrada en las caras
<b>Estado</b>	sólido	sólido
<b>Punto de fusión</b>	2349 K	1687 K
<b>Punto de ebullición</b>	4200 K	3173 K
<b>Calor de fusión</b>	50.2 kJ/mol	50.55 kJ/mol
<b>Presión de vapor</b>	0,348	4,77 Pa a 1683 K
<b>Electronegatividad</b>	2,04	1,9
<b>Calor específico</b>	1026 J/(K·kg)	700 J/(K·kg)
<b>Conductividad eléctrica</b>	1,0 × 10 <sup>-4</sup> m-1S/m	2,52·10 <sup>-4</sup> S/m
<b>Conductividad térmica</b>	27,4 W/(K·m)	148 W/(K·m)

## 1.6. Borosilicatos.

Se tiene como antecedente el trabajo realizado por Gamze Gezer <sup>[40]</sup> en el que desarrollo SBA-15 funcionalizada con Boro como vehículo para la sustancia activa Celecox.

En ella las muestras de borosilicatos y de SBA-15, se muestran en la figura 1.9 de los espectros de FTIR encontrados en distintas muestras, en la cual se pueden apreciar un pico fuerte perteneciente a los borosilicatos a 3420 -3474  $\text{cm}^{-1}$ , el cuál es el pico más intenso comparado con la amina funcionalizada, que también se produjo en el trabajo de investigación realizado por Gezer y la SBA-15 sola <sup>[40]</sup>

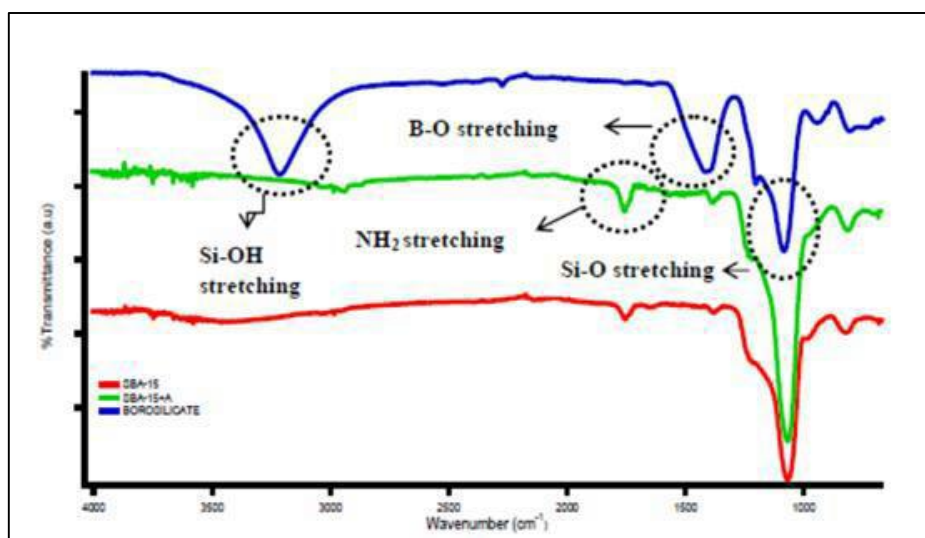


Figura 1.9. Espectro FTIR de muestras SBA-15 (a), SBA-15/amina (b) y Borosilicatos (c) <sup>[40]</sup>

De acuerdo a los resultados obtenidos por las imágenes de SEM en la figura 1.10, la adición de Boro a la estructura del SBA-15, desordena los mesoporos de las muestras. Sin embargo, las cantidades usadas en el desarrollo de los borosilicatos en este trabajo tienen una relación 1mol de Si por 1 mol de B.

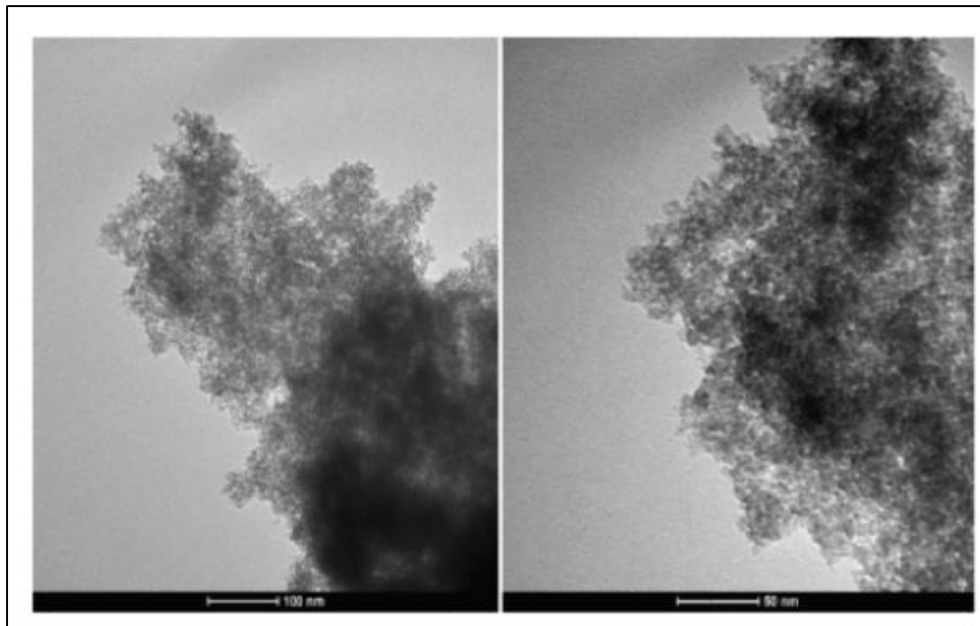


Figura 1.10. Imagen SEM de la estructura de Borosilicatos <sup>[40]</sup>

## Capítulo 2

### Antecedentes

**Jean-Luc Dubois y col. (1996)** <sup>[41]</sup>. Se preparó una serie de catalizadores para Hidrotratamiento, con 3% en peso de Co y 10% peso de Mo, soportados en Alúmina modificada con Boro. La modificación fue llevada a cabo por la impregnación de  $H_3BO_3$  a bohemita, a través de un proceso de amasado, extrusión, secado y calcinación previo a la adición de las fases activas. El comportamiento de los catalizadores fue monitoreado en reacciones de Hidrodesulfuración, Hidrodesnitrógenación y craqueo, concluyendo que el contenido óptimo de Boro fue el agregado a los catalizadores en un 3% en peso. Se estudió especialmente el comportamiento del Boro durante la impregnación de las especies Co y Mo. Usando un simple método de tratamiento hidrotérmico por soxhlet, el Boro puede ser extraído del catalizador y los soportes, con agua caliente, por lo cual se concluye que el método de impregnación del Boro posterior a la formación del soporte, da como resultados materiales de los que el Boro puede ser fácilmente removido.

El material se modificó con cantidades de Boro de 0, 1, 2, 3 y 5% en peso y se utilizaron el  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  (Heptamolibdato de Amonio), y el  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Nitrato de Cobalto) como sales precursoras, incorporándolas a los soportes mediante el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, adicionando primero el heptamolibdato de amonio, y secando a 130°C, para posteriormente agregar el nitrato de cobalto, secar a 130°C y calcinar finalmente a 500°C en atmósfera dinámica.

Durante la caracterización de los catalizadores, se observó que la modificación con Boro, provocó un aumento en el volumen de los poros del soporte, proporcional al aumento en contenido de Boro, incrementando la difusión durante la reacción. Al ser sometidos a reacción, los catalizadores mostraron que la actividad catalítica incremento conforme al contenido de Boro, como era esperado por el bien conocido efecto del Boro en la acidez de la alúmina. El contenido óptimo de Boro de acuerdo a los resultados de las reacciones de

HDS y HDN, depende de la temperatura de la misma, variando entre el 1% y 2% en peso a 360°C; y entre el 2% y 3% en peso a 380°C-400°C.

En los catalizadores libres de Boro, se observó una distribución uniforme de las especies activas, sin embargo, el área superficial de los soportes que contenían Boro, disminuyó ligeramente probablemente debido al ocupamiento de poros por el Boro. Otro efecto positivo del Boro observado, fue el incremento en la fuerza de las paredes laterales de los catalizadores. El contenido de Boro después de la impregnación de los materiales disminuyó, a comparación del observado en la zeolita modificada con Boro, se atribuyó este efecto a la migración del  $B_2O_3$  durante la calcinación del soporte. Otra de las explicaciones a este fenómeno fue concluida al someter los catalizadores a la metodología soxhlet, donde el Boro contenido disminuyó, por lo que se concluye que éste puede ser removido mediante lavados con agua caliente.

**Pecoraro y col. (1996)** <sup>[2]</sup>. El sistema CoMo se considera apto para la desulfuración. Según diversos estudios se ha encontrado un efecto denominado “sinérgica” entre el promotor (Co o Ni) y el molibdeno en las reacciones de HDT.

**Ramírez, Jorge y col. (2005)** <sup>[4]</sup>. La incorporación de Boro en el soporte del catalizador guía a un cambio en la distribución de las especies oxidadas de Cobalto y Molibdeno, lo cual resulta en un decremento en la proporción de  $Co^{+2}$  tetraédricamente ordenado y  $Mo^{+6}$  en una fuerte interacción con el soporte. Como resultado de este cambio en las especies de los óxidos precursores, el número de sitios de Cobalto en el catalizador sulfurado incrementa con el contenido de Boro, en tanto los sitios de molibdeno permanecen prácticamente sin cambio. La interacción entre el soporte y los precursores de los óxidos metálicos son un factor clave en la determinación de la dispersión del metal y el tipo de especies oxidadas. Una fuerte interacción metal-soporte en estado oxidado, puede guiar a la formación de especies de molibdeno y a una parcial pérdida del promotor.



**Torres Mancera, P. y col. (2005)** <sup>[42]</sup>. Se estudió la modificación de las funciones catalíticas ácidas y de hidrodesulfuración causada por la incorporación de boro en catalizadores de Hidrotratamiento NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus efectos sobre la remoción de azufre de 4,6-DMDBT y DBT. Los resultados indican que la adición de 3.0% de boro en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no disminuye las propiedades texturales. Además, la fuerza y densidad de sitios ácidos se incrementan considerablemente debido a la presencia de boro. Mediante UV-vis DRS se observó que, en el catalizador modificado con boro, la cantidad de metales interactuando fuertemente con el soporte (Ni y Mo en coordinación tetraédrica) es menor que en el catalizador sin boro, sugiriendo que se generan más sitios de hidrodesulfuración.

**Ramírez, J. y col. (2005)** <sup>[4]</sup>. **Dumeignil, F. y col. (2006)** <sup>[5]</sup>. Sobre el efecto de la adición de Boro en los soportes de Alúmina, algunos autores han obtenido mejoras en la Hidrodesulfuración del tiofeno, DBT y 4, 6-DMDBT, para concentraciones de Boro de 0.2, 0.8, 1.5 y 2.0 % peso de Boro, asociando este fenómeno a una restructuración favorable de las fases activas Co y Mo causada por la adición de estas cantidades de Boro al soporte.

**Parks G. y col. (2007)** <sup>[43]</sup>. Sobre los efectos de los catalizadores MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>/B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la Hidrodesulfuración del Tiofeno, la investigación muestra que, mediante la introducción de Boro, en el catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se mejora la dispersión de la superficie, con un contenido de Boro de 1,20 % (w). Al tener MoO<sub>3</sub>/B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta la más alta actividad de HDS del catalizador.

El análisis DRX, muestran tres reflexiones características de la SBA-15 indicando la incorporación del Boro por el método hidrotérmico usando ácido bórico como precursor, en el espacio d<sub>100</sub> (9.9nm), más bajo que en la sílice pura (10.2 nm). Este hecho concuerda con el tamaño menor de Boro en comparación con el silicio y el consiguiente acortamiento de la distancia M-O. El patrón DRX del B-SBA-15 calcinado, mostró solo la reflexión del plano (1 0 0) con desplazamiento hacia valores más bajos (d<sub>100</sub> = 9.5nm). La ausencia de los picos

(1 0 0) y (2 0 0), así como la característica menos intensa y más amplia de la reflexión (1 0 0) muestra un menor grado de ordenamiento hexagonal mesoscópico.

**Nava R. y col. (2007)** <sup>[44]</sup>. Con la finalidad de reducir el contenido de azufre mediante HDS, se prepararon catalizadores CoMo soportados en SBA-15 modificada con Ti, mismos que fueron probados en reacción de desulfuración directa (DDS) y por Hidrogenación y desulfuración (HYD), para la HDS del DBT. Posterior a la obtención de los soportes puros y modificados, las fases activas Co y Mo se agregaron mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva en proporciones de 10% peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% peso de CoO, agregando primero la solución precursora de Molibdeno y después la de Cobalto. Las sales precursoras utilizadas fueron: el  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (Heptamolibdato de Amonio), y el  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cobalto). Los catalizadores se secaron a  $100^\circ\text{C}$ , y después de esto se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$  por 3 horas.

**Pérez, M. y col. (2008)** <sup>[8]</sup>. A través de la modificación de una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial, con  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , se obtienen soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  con concentraciones de Boro de 2, 3 y 5%, encontrando al hacer el estudio de las propiedades físicas del catalizador que en la relación de 5% de Boro, se tiene un área superficial mayor en el soporte que en las dos concentraciones menores de Boro y en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de referencia.

**Grieken R. y col. (2009)** <sup>[45]</sup>. Se prepararon soportes SBA-15, modificados con diferentes especies (Al, B, Cr, Fe), y fueron caracterizados y sometidos a reacción de oligomerización de n-hexano. Los soportes de SBA-15 que fueron funcionalizados con Boro, se prepararon en base a una relación atómica Si / B = 51-106. Durante la experimentación, se obtuvieron los materiales mediante síntesis directa (in situ) usando dos métodos:

- Hidrotérmico
- Sol-gel.

Tres fuentes diferentes de Boro fueron requeridas:

- Ácido bórico sólido.
- Ácido bórico acuoso.
- Isopropóxido de boro.

Los mejores resultados en términos de incorporación de Boro se obtuvieron con la relación atómica de (Si / B = 51), usando como fuente de boro el ácido bórico sólido. Además, se observó un menor grado de ordenamiento mesoscópico con el método sol-gel, a comparación del observado con el método hidrotérmico.

Estudios de DR-X, arrojaron que la coordinación trigonal de boro fue la observada en los materiales modificados con este material después de la calcinación.

**Zhao Peng-Feiy col. (2011)** <sup>[46]</sup>. Se prepararon catalizadores B-Ni<sub>2</sub>P / SBA-15 mediante el método de co-impregnación, usando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> como fuente de fósforo, Ni(NO)<sub>3</sub> como fuente de Niquel y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> como fuente de Boro, con contenidos de boro de 0,35% a 2,10% peso, y fueron preparados por reducción a temperatura programada con flujo de Hidrógeno. La estructura de los catalizadores fue caracterizada por DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El comportamiento catalítico fue analizado al someter los catalizadores a una reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo. Los resultados de las pruebas BET arrojaron que los catalizadores B-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15 conservaron su estructura mesoporosa.

El mecanismo de la HDS del DBT consistió en la desulfuración directa (DDS). La adición de boro en 1.4% wt, aumentó el área superficial específica de los catalizadores conservando su estructura mesoporosa. Cuando la temperatura de reacción se incrementó desde 300 hasta 360 ° C, la conversión de HDS del DBT sobre el catalizador claramente mejoró con un

aumento en el contenido de boro. La cantidad de acidez en B-Ni<sub>2</sub>P / SBA-15 también aumentó con la adición de boro. El catalizador B-Ni<sub>2</sub>P / SBA-15 con un contenido de boro de 1.40% peso fue el que tuvo la mejor actividad catalítica.

**Klimova y col. (2011)** <sup>[47]</sup>. Se prepararon catalizadores CoMo en soportes de SBA-15-Zr con el fin de obtener materiales para ser probados en la HDS profunda del DBT incorporando las sales precursoras mediante el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva. Las sales precursoras utilizadas fueron (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O y Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Se agregó primeramente la solución precursora de Molibdeno en una proporción de 12% peso de MoO<sub>3</sub>, seguido de la incorporación de la solución precursora de Cobalto en proporción 3% peso de CoO. Posterior a la incorporación de las sales de Molibdeno y Cobalto, se procede a una calcinación en atmósfera cinética por 4 horas a una temperatura de 550°C.

En adición, el comportamiento de Cobalto como promotor del Molibdeno en los catalizadores CoMo/Zr-SBA-15 fue analizado observándose que el catalizador es fuertemente afectado por la composición química del soporte usado, especialmente en la Hidrodesulfuración del 4, 6-Dimetildibenzotiofeno.

Diferentes materiales mesoestructurados han sido probados como soportes para catalizadores para Hidrodesulfuración (MCM-41, HMS, FSM-16, KIT-6, etc.). El material mesoporoso SBA-15 ha atraído mucho la atención de los investigadores en los últimos años debido a las características que presentan que brindan ventajas en su comportamiento al ser sometidos a reacciones de HDS, tales como la estabilidad hidrotérmica mayor que la de la MCM-41, sus propiedades texturales, como el alto ordenamiento de su red de poros, así como el tamaño y volumen de los mismos, apropiados para la transformación de largas moléculas orgánicas, tales como las de los compuestos con contenido de azufre, como es el caso del Dibenzotiofeno.

**Ranoux A. y col. (2013)** <sup>[48]</sup>. Materiales mesoporosos compuestos de Borosilicato (B-TUD), se prepararon para ser probados en diferentes reacciones, con cantidades de Boro de 10, 15, 25 y 50% en peso. La estructura de este material, la efectiva incorporación del Boro en la red de los soportes, así como la naturaleza de la incorporación, se analizaron mediante la caracterización por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, DRX, TEM, desorción de NH<sub>3</sub>, y FTIR. Mediante el proceso de reacción, se pudo observar que el catalizador pudo ser recuperado sin presentarse pérdidas de Boro.

Los derivados del Boro proveen a las especies catalíticas de propiedades que el Boro por sí mismo posee, tal como a acidez de tipo Lewis, apta para reacciones de esterificación, amidificación y deshidratación de polioles. La incorporación del Boro fue comprobada mediante DRX a ángulo bajo. Las imágenes de TEM demostraron una estructura esponjosa, típica de los materiales mesoporosos, se confirmó la estructura mesoporosa del material, además de que no se observaron partículas de cristales de Boro, confirmando así la incorporación adecuada del Boro.

En el perfil de desorción a temperatura programada (TPD) de amonio a temperaturas desde 100°C hasta 500°C para los diferentes materiales modificados con Boro, se observaron dos picos, un pico intenso a 150°C, correspondiente a ácidos débiles, y un pico ancho con baja intensidad a los 400-500°C, correspondiente a sitios ácidos fuertes. Los sitios ácidos intermedios estuvieron fuertemente presentes, y se mostraron a temperaturas entre 250-300°C, incrementando conforme la adición de Boro fue mayor. La presencia de especies tetraédricas de Boro fue confirmada mediante el estudio de FTIR con señales entre los 920-930 cm<sup>-1</sup> así como la presencia de Boro trigonal manifestada por una señal a los 1395 cm<sup>-1</sup>.

**Gezer, G. y col. (2013)** <sup>[40]</sup>. Muestras de Borosilicato mostraron resultados significativos en la carga de la sustancia activa celecoxib por las características adquiridas en la SBA-15 modificada con Boro. El borosilicato presentó un 76.33% de eficiencia con la tasa más alta de adición de celecoxib a comparación de las SBA-15 funcionalizadas con amina. De acuerdo a los resultados obtenidos por las imágenes de SEM, la adición de Boro a la estructura del

SBA-15, desordena los mesoporos de las muestras. Sin embargo, las cantidades usadas en el desarrollo de los borosilicatos en este trabajo tienen una relación 1mol/1mol de Si/B, y no se tiene un estudio del comportamiento de la estructura con una incorporación menor de Boro.

**Klimova T. y col. (2015)** <sup>[49]</sup>. Se prepararon una serie de catalizadores para Hidrodesulfuración de DBT. La experimentación se basó en la elaboración y estudio de catalizadores CoMo soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Li y Mg. Posterior a la preparación de los soportes, las fases activas Cobalto y Molibdeno se adicionaron preparando ambas soluciones salinas con solución amoniacal 6:1 a pH 8 utilizando ácido cítrico para regular el pH. La relación establecida para la incorporación del CoO y el MoO<sub>3</sub> fue de Co/Co+Mo = 0.4.

### Capítulo 3 Metodología

Para el diseño y la modificación de un material, en este caso, para su optimización y uso en el área de catálisis, es de suma importancia llevar a cabo métodos previamente planificados y fundamentados, que den como resultado productos deseables para su posterior caracterización. Las diferentes metodologías para la obtención de los materiales analizados durante este proyecto se describen a continuación.



Figura 3.1. Metodología de investigación.

### 3.1. Síntesis de SBA-15 pura.

El soporte de SBA-15 fue preparado como una referencia, además de ser la base para la obtención de catalizadores CoMo con Boro impregnado utilizando los siguientes reactivos:

- Pluronic 123 (Poli óxido de etileno - poli óxido de propileno – poli óxido de etileno, marca Sigma Aldrich)
- TEOS (Tetraetil Ortosilicato, 98%, marca Sigma Aldrich)
- Agua des ionizada
- Ácido clorhídrico (37%, marca Fermont)

El procedimiento que se desarrollo es el siguiente <sup>[46]</sup>:

- 1) Pesar 1.7361 gr de Pluronic 123, y medir 52.08 ml de HCl y 12.152 ml de agua des ionizada.
- 2) Disolver el Pluronic 123 en las cantidades medidas de agua y de HCl manteniendo en agitación constante por 5 horas a 45°C hasta disolver completamente el Pluronic.
- 3) Adicionar 3.7152 ml de TEOS como fuente de sílice y mantener la temperatura a 45°C y la agitación constante por 24 horas.
- 4) Después de 24 horas, la solución se coloca en botes de teflón para añejamiento. Se ajusta la estufa a 90°C y ahí se conservan los botes por 24 horas.
- 5) Posterior al añejamiento, la solución obtenida se lava con agua des ionizada, obteniendo dos diferentes fases, una incolora y un precipitado blanco las veces que sean necesarias hasta tener un pH de 7 en la solución incolora. El precipitado blanco obtenido se seca a una temperatura de 100°C por 24 horas.
- 6) Cuando se obtiene la muestra seca, se muele en un mortero de ágata y se coloca en la mufla para calcinación a calentamiento de 300°C por una hora y luego a 5500°C por 6 horas en una rampa de 3°C/min en atmósfera dinámica.



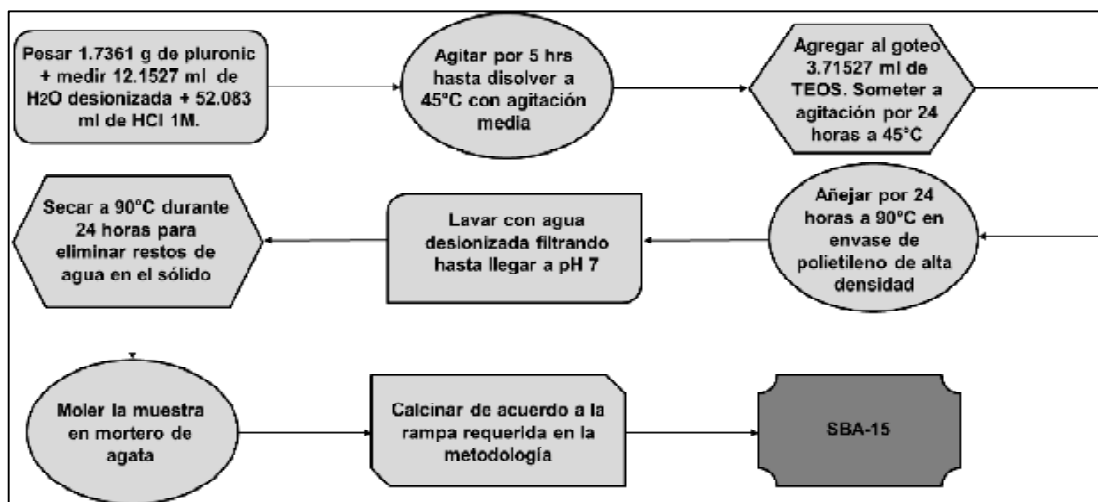


Figura 3.2. Metodología para la obtención de SBA-15 pura.

### 3.2. Síntesis “*in situ*” de SBA-15-B(x).

Se modificó el proceso de síntesis para obtención de SBA-15 mencionado en el apartado 3.1, adicionando como fuente de Boro el ácido bórico sólido ( $H_3BO_3$ ), para obtener soportes SBA-15-B(x) <sup>[46, 40]</sup>.

Las cantidades de ácido bórico pesadas para incorporar de manera “*in situ*” el Boro en la matriz de SBA-15, así como la nomenclatura de los materiales sintetizados se mencionan en la Tabla 3.1

Tabla 3.1. Soportes SBA-15 modificados con Boro, y cantidades de ácido bórico añadidas

Material	Descripción	Ácido Bórico Añadido (gr)
SBA-15-B (0.5)	SBA-15 modificada con 0.5% en peso de Boro	0.341
SBA-15-B (1.0)	SBA-15 modificada con 1.0% en peso de Boro	0.269
SBA-15-B (2.0)	SBA-15 modificada con 2.0% en peso de Boro	0.539

### 3.3. Impregnación de fases metálicas Co y Mo en soportes de SBA-15, y SBA-15-B(x).

Posterior a la síntesis de los soportes, se procede a la impregnación de las fases Cobalto y Molibdeno, utilizando el método de “*impregnación húmeda incipiente sucesiva*”. Esta impregnación es planteada en base a la obtención de catalizadores con la presencia de CoO (3% en peso) y MoO<sub>3</sub> (12% en peso) <sup>[47]</sup>. Las sales precursoras utilizadas fueron las siguientes:

- Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Nitrato de Cobalto Hexahidratado).
- (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (Hexamolibdato de Amonio)

Las soluciones de las sales precursoras de Cobalto y Molibdeno se prepararon disolviendo en agua des ionizada, a un pH de 7 ajustando con una solución de amonio.

La impregnación de las fases de Cobalto (Co) y Molibdeno (Mo) es aplicada en los soportes de SBA-15 pura, y los soportes modificados con Boro; SBA-15-B (0.5), SBA-15-B (1.0) y SBA-15-B (2.0). La metodología usada es la siguiente.

- 1) Pesar 1 gr de SBA-15 pura para la preparación de catalizadores CoMo/SBA-15, y el peso correspondiente a los cálculos de los soportes SBA-15-B (0.5), SBA-15-B (1.0), SBA-15-B (2.0) para los catalizadores CoMo/SBA-15-B(x).

- 2) Pesar 0.1386 gr de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (Hexamolibdato de Amonio) y 0.116520 gr de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cobalto Hexahidratado) para los catalizadores CoMo/SBA-15. Pesar las cantidades correspondientes de las sales precursoras de acuerdo a los cálculos para la obtención de los catalizadores CoMo/SBA-15-B(x).
- 3) Preparar la solución precursora de Molibdeno con un pH de 7, y agregar al soporte al cual se va a impregnar. Colocar en el rota vapor por 4 horas hasta la correcta incorporación del metal
- 4) Una vez que se impregnó el Molibdeno en los soportes, dejar reposar por 12 horas a temperatura ambiente.
- 5) Secar por 24 horas a  $90^\circ\text{C}$ .
- 6) El catalizador ya seco, se adiciona a la solución precursora de Cobalto, y se repiten los pasos 3, 4 y 5.
- 7) Ya que se tiene el catalizador con ambas fases incorporadas y seco, se procede a calcinar en atmósfera inerte por 4 horas a  $550^\circ\text{C}$  con una rampa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Los productos obtenidos se describen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Catalizadores obtenidos mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva

Catalizador	Descripción
CoMo/SBA-15	Catalizador CoMo soportado en SBA-15 pura
CoMo/SBA-15-B (0.5)	Catalizador CoMo soportado en SBA-15 modificada con 0.5% en peso de Boro
CoMo/SBA-15-B (1.0)	Catalizador CoMo soportado en SBA-15 modificada con 1.0% en peso de Boro
CoMo/SBA-15-B (2.0)	Catalizador CoMo soportado en SBA-15 modificada con 2.0% en peso de Boro

En la figura 3.3, se describen los pasos mediante los que se obtuvieron las especies catalíticas por impregnación húmeda incipiente.

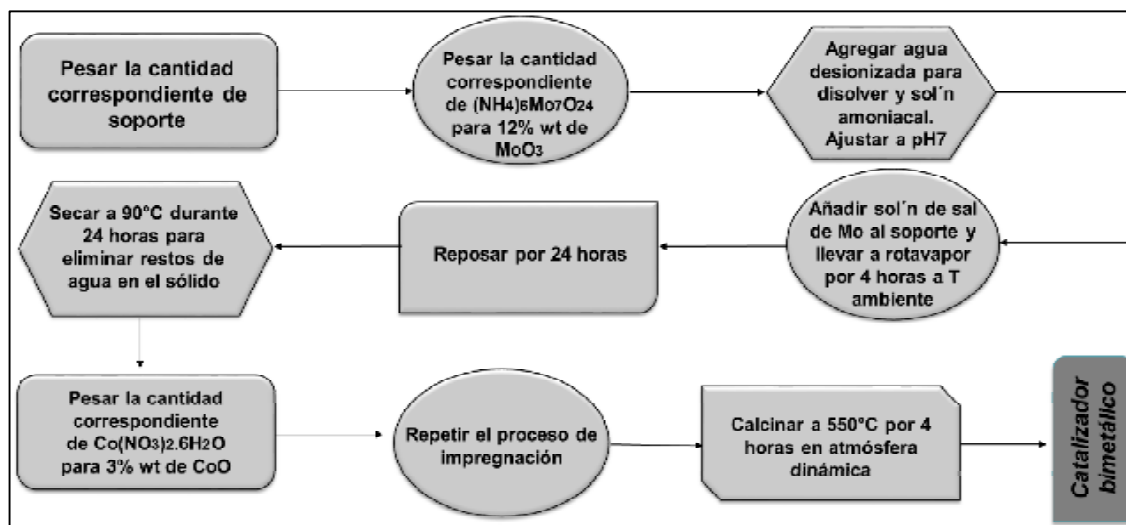


Figura 3.3. Diagrama de flujo de la impregnación de las especies Co y Mo

### 3.4. Impregnación de fases metálicas Co y Mo en soporte de SBA-15 usando Boro como agente dispersante.

Teniendo como objetivo realizar un comparativo mediante el análisis de los materiales obtenidos durante la experimentación, se preparó un catalizador mediante el método de impregnación húmeda incipiente continua, teniendo el Boro como agente dispersante de las fases activas Cobalto y Molibdeno <sup>[46]</sup>. Las sales precursoras de las especies metálicas son las mismas utilizadas en el proceso descrito en el apartado 3.3, así como las cantidades correspondientes de CoO y MoO<sub>3</sub> impregnadas en el soporte.

La metodología usada es la siguiente:

- 1) Pesar 1.0 gr de SBA-15 pura, 0.1386 gr de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (Hexamolibdato de Amonio) y 0.116520 gr de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Cobalto Hexahidratado) y 0.08 gr de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  correspondiente a 1.4% peso de Boro <sup>[46]</sup>.
- 2) Preparar las soluciones precursoras de Molibdeno y Cobalto con un pH de 7, y agregar al soporte al cual se va a impregnar. Agregar el ácido bórico. Colocar en el rota vapor por 4 horas hasta la correcta incorporación de los metales.
- 3) Dejar reposar por 12 horas a temperatura ambiente.
- 4) Secar por 24 horas a 90°C.
- 5) El catalizador con ambas fases incorporadas y seco, se somete a calcinación en atmósfera inerte por 4 horas a 550°C con una rampa de 3°C/min.

El catalizador obtenido es descrito en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Catalizador obtenido mediante impregnación con Boro.

Catalizador	Descripción
CoMo-B/SBA-15	Catalizador CoMo soportado en SBA-15 pura impregnado con Boro

La figura 3.4 describe el diagrama de flujo para la obtención del catalizador impregnado con Boro.

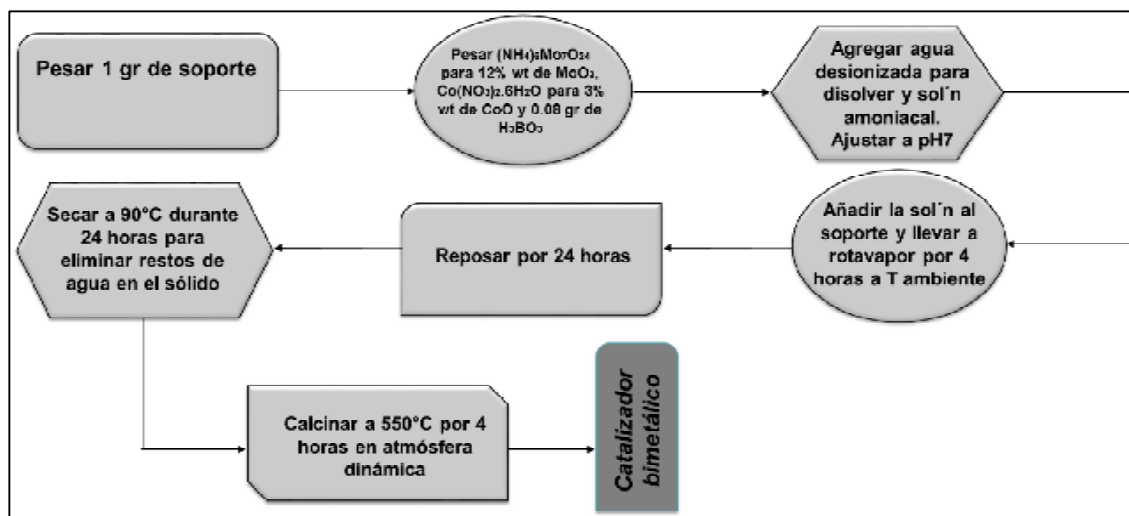


Figura 3.4. Diagrama de flujo para la obtención de catalizador impregnado con Boro

### 3.5. Técnicas de Caracterización.

La caracterización de un catalizador es un aspecto muy importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la estructura, composición y propiedades químicas de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea, así como los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica. Las diferentes técnicas practicadas durante este trabajo de investigación, tienen la finalidad de estudiar la composición química, textural y estructural de las especies obtenidas mediante la experimentación, con el objetivo de concluir las características modificadas mediante la funcionalización de los soportes y saber el grado de optimización que provoco la funcionalización durante la obtención de los catalizadores. Las técnicas de caracterización utilizadas durante esta investigación se presentan en la figura 3.5.

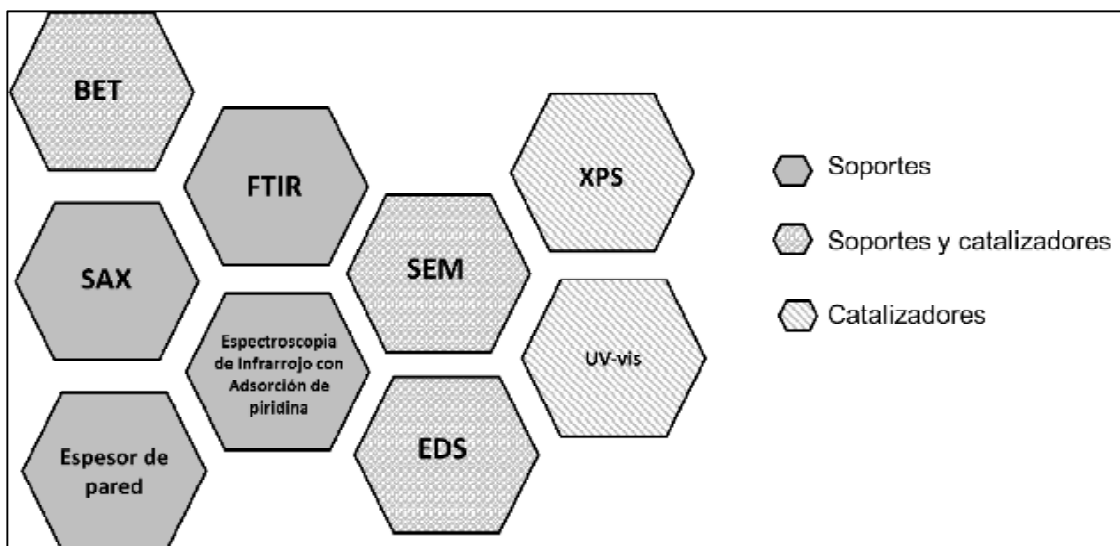


Figura 3.5. Técnicas de Caracterización.

La caracterización de los soportes se realizan mediante las siguientes técnicas:

- Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAX)
- Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)
- Espesor de pared ( $\delta$ )
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Espectroscopia de Energía Difusa (EDS)
- Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina

La caracterización de los catalizadores se realiza mediante las siguientes técnicas:

- Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-Vis)
- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

### **3.5.1. Fisisorción de N<sub>2</sub> Método BET.**

Esta técnica permite determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como: el área específica del catalizador, textura de poro, volumen de poro, diámetro del material catalítico y la distribución del diámetro de partículas.

La medición del área específica de un sólido y el estudio de la estructura porosa se realiza generalmente mediante la impregnación del sólido a una sustancia líquida o sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para realizar estas mediciones está basada en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller conocido como BET, para el cálculo del área específica. <sup>[50]</sup>

En la mayoría de los casos la cantidad de gas absorbido se incrementa proporcionalmente al aumento de la presión parcial, llegando a un punto equivalente a la monocapa, pero después se incrementa a la multicapa, la cual eventualmente se denota como dentro de una fase condensada a una presión relativa  $P/P_0$  cercana a la unidad.

Vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, la porosidad se desarrolla debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir la fuerza compresiva de la tensión superficial.



### 3.5.2. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja se aplica comúnmente en catálisis para identificar especies adsorbidas y para estudiar la forma en la cual esas especies están quimisorbidas. Esta técnica mide la absorción de varias longitudes de onda de la luz infrarroja del material. Estas bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares específicas.

En la región del infrarrojo (5000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula de estudio. Las combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. <sup>[51]</sup>

### 3.5.3. Espesor de pared ( $\delta$ ).

Este parámetro es importante ya que ayuda a comprobar la incorporación de los metales en el interior de los poros de los materiales, así como también determinar si estos metales se introdujeron adecuadamente en la síntesis. El espesor de pared se calcula con base en estudios reportados por Ciesla y col. <sup>[52]</sup>, los cuales están basados en el arreglo hexagonal ( $d_{100}$ ) y el diámetro de poro del material MCM-41 por las siguientes ecuaciones.

$$\delta = a_0 - D_{ps} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2} \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

$d_{100}$  = Distancia interplanar

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos X ( $\text{\AA}$ )

$\theta$  = Ángulo de difracción

$a_0$  = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), ( $\text{\AA}$ )

$D_{ps}$  = Diámetro de poro del soporte, ( $\text{\AA}$ )

#### 3.5.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis aporta información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) presentes en los catalizadores. Los espectros UV-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Normalmente los catalizadores son polvos opacos que refractan la radiación <sup>[53]</sup>. La reflectancia de la muestra ( $R_\infty$ ) está definida en la ecuación 3.4:

$$R_\infty = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad \text{Ec. 3.4}$$

Dónde,  $I_0$  es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra,  $I$  es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, ésta última siempre es menor a la  $I_0$ . Ahora bien, para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y de la referencia esto se muestra en la ecuación 3.5:

$$R'_\infty = \frac{R_\infty}{R_{ref.}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación 3.6 de Kubelka-Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar los valores contra la longitud de onda, asimismo, también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignando las señales de absorción.

### **3.5.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).**

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) usa rayos de electrones acelerados y electrostática o lentes electromagnéticos para generar imágenes de muy alta resolución, basado en las longitudes de onda mucho más cortas de electrones que la luz visible. SEM es un método de formación de imágenes de superficie en el que el haz de electrones incide a través de la superficie de la muestra interactuando con ella para generar señales que reflejan la composición atómica y topográfica a detalle de la superficie de la muestra. Los electrones incidentes causan emisiones en la dispersión de electrones, en referencia con los electrones retrodispersados, la luz de rayos X característica llamada catodoluminiscencia de los átomos sobre la superficie de la muestra o el material cerca de la superficie. Entre estas emisiones, la detección de los electrones secundarios es la más común en el SEM y se puede conseguir una resolución menor que 1 nm. <sup>[55]</sup>

### **3.5.6. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS).**

Esta Técnica analítica es usada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. Radica en la interacción de alguna fuente de excitación de rayos X y una muestra. Su capacidad de caracterizar radica en el principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica permitiendo un set de picos único característico en su emisión de espectro de rayos X.

Identifica si un elemento se encuentra en la muestra. Se produce una imagen o composición elemental de a muestra a través de señales de las cuales las principales son electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. La imagen muestra la distribución de diferentes fases químicas en la muestra, con los electrones retrodispersados, aunque su resolución no es tan buena como la de los electrones secundarios.

El EDS puede proveer un análisis cualitativo, o con estándares adecuados, un análisis cuantitativo de muestras de 1-2 micrones. <sup>[55]</sup>

### **3.5.7. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).**

El estudio de los espectros electrónicos de las moléculas es muy usado en la caracterización de catalizadores heterogéneos, ya que proporcionan información importante sobre los estados excitados de las moléculas. Los niveles de energía electrónica de las moléculas también se pueden estudiar midiendo la energía necesaria para expulsar electrones de ellas: a esta rama de la espectroscopia electrónica se le conoce como espectroscopia fotoelectrónica XPS (“Xray Photoelectron Spectroscopy”) <sup>[56]</sup>.

La XPS es una técnica limitada al análisis de una capa de la superficie. Por tal limitación es necesario que la profundidad de excitación de la emisión espectral tenga una penetración

o trayectoria libre poco profunda, por tanto, la excitación se limita a fotones de alta velocidad con energías entre 200 y 2000 eV <sup>[57]</sup>. Por eso mismo, cuando la radiación excita la muestra, la trayectoria libre media de las partículas emitidas debe ser suficientemente corta como para lograr sólo el escape de partículas de la superficie de la muestra. El proceso de emisión de electrones por los átomos y moléculas irradiadas con luz se denomina fotoemisión y los electrones emitidos cuando se irradia con una energía mayor a la de enlace se llaman fotoelectrones. Cada electrón emitido tiene una energía cinética, relacionada con la longitud de onda de la luz de excitación y con la energía de enlace del electrón emitida. Esta radiación refleja el principio de conservación de la energía, características de cada elemento y del orbital donde se ubica el electrón <sup>[56]</sup>.

$$h\nu = E_B + E_{cin} + E_{corr} \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde:

$h\nu$ = energía de los rayos X que inciden

$E_B$ = energía de enlace de los electrones en el sólido

$E_{cin}$ = energía cinética de los electrones emitidos

$E_{corr}$ = función trabajo de la muestra, el cual es una diferencia de potencial entre la muestra y el analizador. Esta cantidad es constante para una muestra dada. Para corregir problemas de carga de la muestra, se emplea como referencia un elemento ubicado en las muestras, generalmente se toma la señal 1s del carbono para calibrar el espectro.

### **3.5.8. Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina.**

La adsorción de piridina (py) permite realizar el estudio de la acidez de soportes y catalizadores obteniéndose el número y población de centros Lewis y Brønsted presentes en la superficie <sup>[57]</sup>, detectándose estas cantidades mediante un FT-IR. La piridina es una

molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopia de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido y la fuerza de estos centros haciendo incrementos de temperaturas hasta su desorción. Su basicidad debido a los electrones desapareados del nitrógeno, permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas <sup>[57]</sup>. En la tabla 3.4 se muestran la asignación de bandas características a la adsorción de piridina por centros ácidos. A partir de su espectro de IR, en la zona de 1000-1700 cm<sup>-1</sup>, se pueden distinguir los iones piridinio, formados cuando la piridina interacciona con un protón (centro ácido Brönsted), o con un catión de la superficie (centro de Lewis), la piridina adsorbida físicamente por fuerzas de Van der Waals y la unida por puentes de hidrógeno.

Tabla 3.4. Bandas Características a la adsorción de Piridina por centros ácidos <sup>[58]</sup>.

Centros	Uniones	Bandas Características en el Espectro cm <sup>-1</sup>
Brönsted	Protonación para formar ion piridínio PyH <sup>+</sup> .	1485-1500 (Mf) <sup>d</sup> , 1540 (F) <sup>d</sup> , 1610-1620 (F) <sup>d</sup> , 1640 (F) <sup>d</sup> 3090 (D) <sup>d</sup> , 3115 y 3150 (D) <sup>d</sup> , 3190 y 3260 (D) <sup>d</sup>
Lewis	Interacción del par de electrones de N con centro deficitario de la red.	1448-1503 (V) <sup>a</sup> , 1450-1470 (Mf), 1580-1585 (V) <sup>a</sup> 1600-1630 (F) <sup>a</sup> , 3090 (D) <sup>c</sup> , 3115 (D) <sup>c</sup> , 3150 (D) <sup>c</sup>
Fisisorbida	Enlace de hidrógeno con grupos OH- deficitarios.	1600-1580, 1447-1440

Siendo las interacciones:

Mf= Muy fuerte, F= fuerte, D= débil, V= variable.

Y el tipo de enlace:

<sup>a</sup> Modo de Combinación stretch C-C

<sup>b</sup> N-H Modo stretch

<sup>c</sup> C-H Asignación amplia modo stretch

<sup>d</sup> O-H Modo stretch, muy amplio en especies de enlace H<sub>2</sub>

Las distintas muestras se evacuan a 200°C, durante 1 hora, en corriente de N<sub>2</sub>; a continuación, se inyecta piridina en el sistema 35°C, registrándose en cada inyección los espectros de IR-TF hasta espectro constante (ml de piridina). Seguidamente se procede a la desorción de piridina, registrándose los espectros a temperaturas crecientes, por ejemplo (35, 100, 200, 300 y 400°C). Los calentamientos a cada temperatura se realizan por espacio de 1 hora.

### 3.5.9. Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAX).

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero. Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de  $2\theta$  (siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia). Consideremos un objeto de longitud del orden del angstrom. La interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda  $\lambda$ . Para un objeto de tamaño mayor, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo  $2\theta$  menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor. Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos a ángulos muy pequeños. La forma de la curva de dispersión puede ser calculada si conocemos la forma del ente dispersante. Si se conoce la función distribución de electrones  $p(r)$  en el ente dispersante, la curva de dispersión será como se presenta en la ecuación 3.8:

$$I(k) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr$$

Ec 3.8

Donde:  $k = 4\pi \frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ .

Para partículas pequeñas consideramos que tienen densidad electrónica uniforme. Cuando tratamos con materiales reales debemos considerar que nuestro ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que nos dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no tendríamos dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste”.

En los sistemas muy diluidos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. No es ese el caso donde los sistemas presentan heterogeneidades, o son más densos. El problema del SAXS es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Uno debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

Una magnitud relevante en el análisis de un experimento SAXS es el invariante Q, definido como:  $Q = \int_0^{\infty} k^2 I(k) dk$ , que permanece constante ante deformaciones o corrimientos del sistema.

La forma de la curva de dispersión tiene dos zonas características: la de Guinier, que está ubicada en la zona de pequeños valores de k, y la de Porod, que está ubicada para valores de  $k \rightarrow \infty$ . La curva de dispersión de todo ente dispersante sigue una ley  $k^{-4}$  a grandes valores de k.



## **Capítulo 4.**

### **Resultados y Discusión.**

En esta fase del trabajo de investigación, se presenta el análisis de los soportes y catalizadores mediante las distintas técnicas de caracterización previamente mencionadas en el apartado de metodología durante el capítulo 3.

#### **4.1. Caracterización de Soportes SBA-15 pura y SBA-15-B(x)**

El estudio de los soportes comprende el efecto de la incorporación del Boro en la matriz de SBA-15, comparándolos contra el soporte de partida (SBA-15 pura), analizando la cantidad de grupos ácidos presentes en la superficie del catalizador, así como la textura de los materiales, su morfología, grupos funcionales y fase cristalográfica.

##### **4.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).**

La técnica de FTIR es aplicada para identificar las bandas características del material SBA-15, así como para buscar las bandas que ubican el Boro incorporado en los materiales modificados SBA-15-B (0.5), SBA-15- B (1.0) y SBA-15-B (2.0). Previo al análisis de las muestras, se aplicó un tratamiento térmico a 100°C para la eliminación de los grupos OH presentes en los materiales debido a posible agua fisisorbida, evitando así que la presencia de las bandas características de estos grupos pudiese interferir en la identificación de las bandas significativas características de los materiales.

En la Figura 4.1 se aprecia el espectro de Infrarrojo del soporte SBA-15. A los 3406 cm<sup>-1</sup> se presenta una pequeña banda de estiramiento característica de los grupos silanol (Si-OH), en la región de los 1634 cm<sup>-1</sup> aparece una banda de flexión perteneciente a grupos hidroxilo, la que se atribuye a agua fisisorbida en el material. A los 1060 cm<sup>-1</sup> se aprecia una banda intensa la cual pertenece al enlace Si-O-Si, así como dos bandas de flexión asimétrica a los 959 cm<sup>-1</sup> y 807 cm<sup>-1</sup> que corresponden al enlace del óxido de Silicio (Si-O). Al encontrar la

presencia de las bandas características de los grupos funcionales que constituyen el material SBA-15, se puede concluir que se obtuvo un soporte de SBA-15 puro.

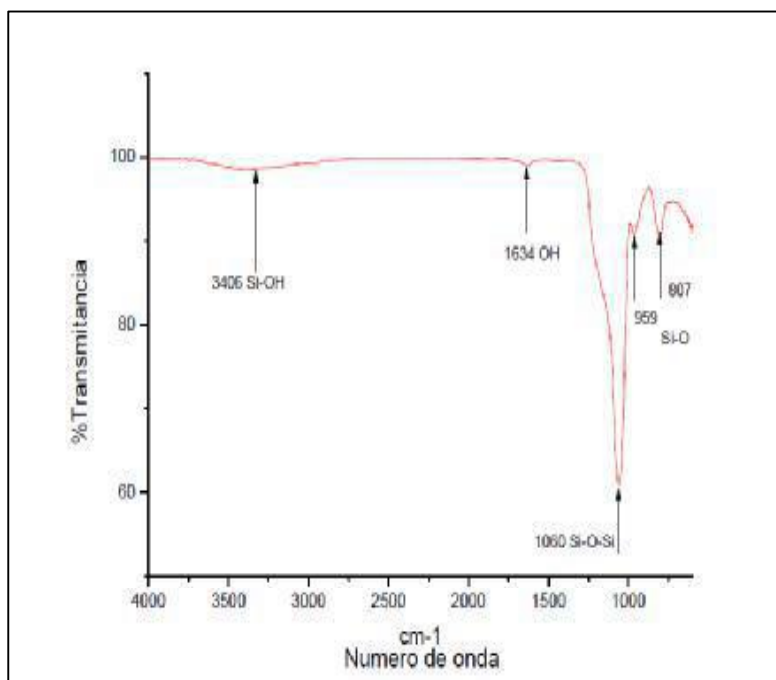


Figura 4.1. Espectro de FTIR del soporte SBA-15 puro

La figura 4.2 muestra el espectro FTIR correspondiente al soporte SBA-15 modificado con 0.5% en peso de Boro (SBA-15-B (0.5)).

En la región de los 3408 cm<sup>-1</sup> se presenta una banda tenue característica del enlace Si-OH, en los 1624 cm<sup>-1</sup> aparece una banda pequeña de estiramiento correspondiente al grupo OH, la cual se presenta debido a agua fisisorbida. Del mismo modo se observa una banda altamente marcada a los 1056 cm<sup>-1</sup>, la cual representa al enlace Si-O-Si. Por último, se encuentran dos enlaces presentes en las regiones de 965 y 807 cm<sup>-1</sup>, pertenecientes al enlace Si-O.

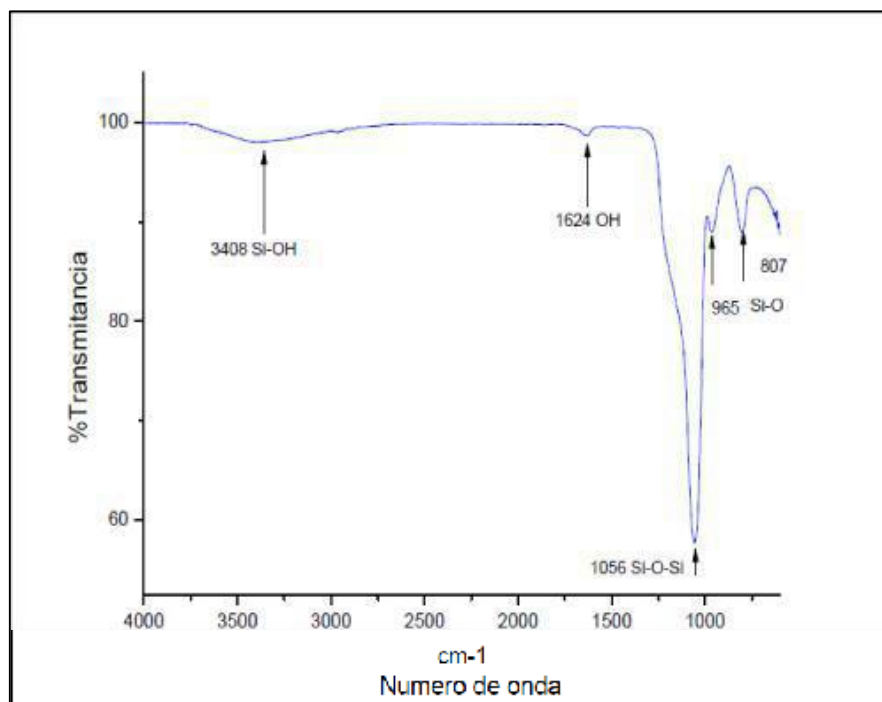


Figura 4.2. Espectro FTIR correspondiente al soporte SBA-15-B (0.5)

En este espectro, se esperaba encontrar en la región de los 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , un estrechamiento característico del enlace B-O, sin embargo, al tratarse de una cantidad adicionada de Boro muy pequeña (0.5% peso), no se logra apreciar esta banda, la cual es fácilmente apreciable en materiales con cantidades de Boro añadidas a partir de 20% en peso [59].

La figura 4.3 es el espectro correspondiente al soporte SBA-15-B-(1.0), material modificado con 1% en peso de boro. En él se aprecia una banda ligera a los 3360  $\text{cm}^{-1}$  la cual representa el enlace Si-OH, a los 1642  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda de estrechamiento característica del grupo Hidroxilo (OH) referente a agua fisisorbida en el material. A la longitud de 1057  $\text{cm}^{-1}$  observamos una banda fuertemente marcada, que corresponde al enlace Si-O-Si, así como dos bandas pequeñas a los 95 y 805  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes al enlace Si-O.

Este soporte SBA-15 fue modificado con 1.0% en peso de Boro, cantidad pequeña relativamente, por lo que se atribuye a esto el que no se aprecie el estrechamiento correspondiente al enlace Si-O en la región de los 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ [59].

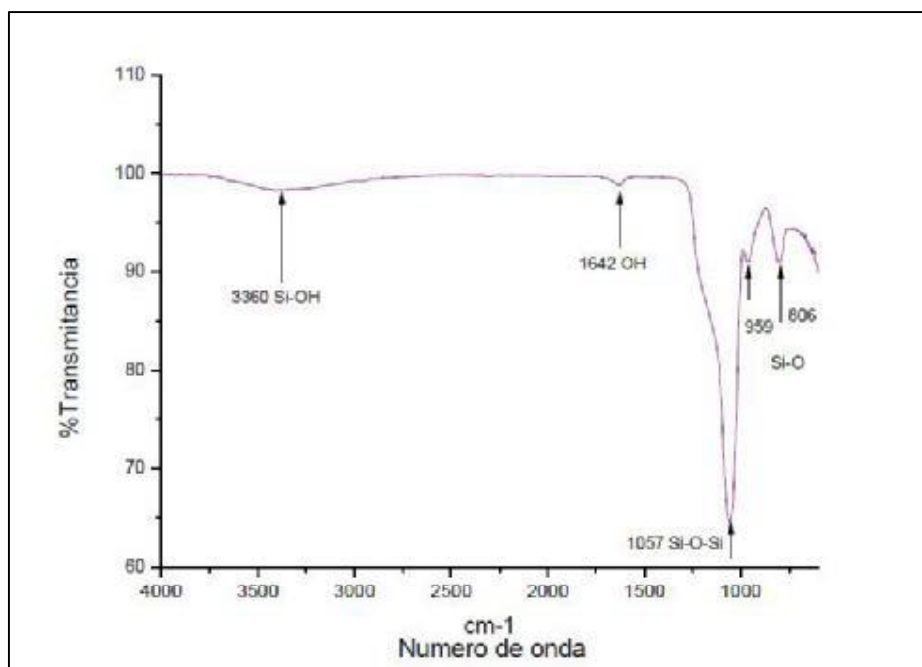


Figura 4.3. Espectro de soporte SBA-15-B (1.0)

La figura 4.4 corresponde al material SBA-15-B (2.0). En este espectro observamos una banda característica del enlace Si-OH a los 3393  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de 1629  $\text{cm}^{-1}$  se presenta un estrechamiento perteneciente al grupo OH atribuido a agua fisisorbida. A los 1480  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar un leve estrechamiento, en esta región se presentan las bandas que caracterizan el enlace B-O, y al ser un material con mayor porcentaje en peso que los anteriores (0.5 y 2.0 % peso), se puede concluir que esta banda representa tal enlace ante la presencia de Boro. La banda observada a los 1060  $\text{cm}^{-1}$ , del enlace Si-O-Si, se presenta en la misma región que en los otros dos materiales modificados con Boro, debido a que la banda

presente del enlace B-O es muy pequeña, no provoca que el estrechamiento Si-O-Si se observe a una longitud de onda menor, lo que se conoce como un desplazamiento provocado por el grupo B-O [59].

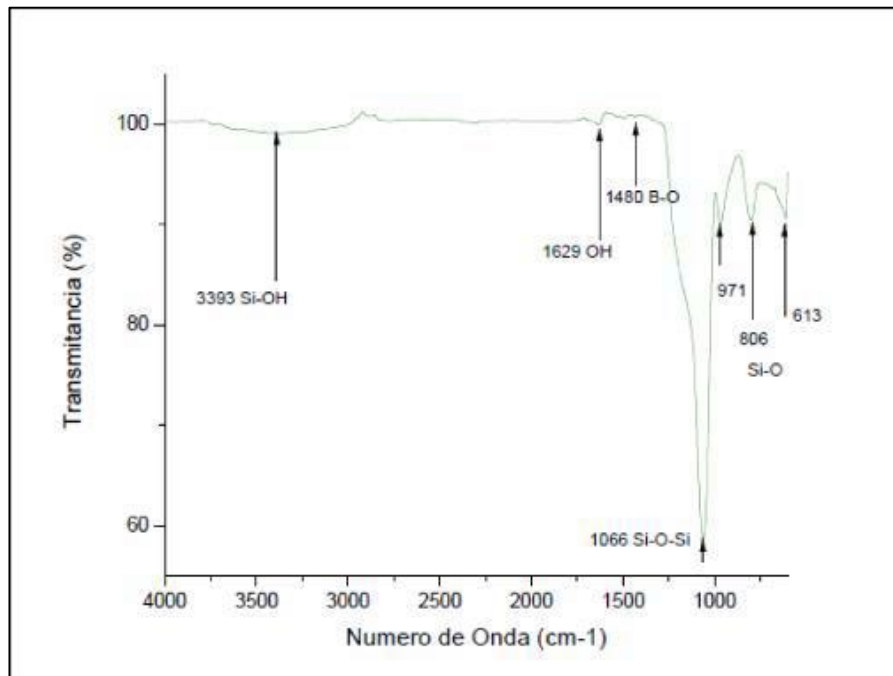


Figura 4.4. Espectro correspondiente al soporte SBA-15-B (2.0)

Ante la presencia del enlace B-O en la región de los 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , se observa en el espectro FTIR la formación de un estrechamiento fuerte en los 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Esto debido a la formación de grupos silanol (Si-OH). Para silicatos modificados con Boro, el enlace presente en la región de los 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  depende del valor medio del ángulo del enlace Si-O-Si, y un aumento en la frecuencia de dicha banda indica un aumento en dicho ángulo. Por lo tanto, al presentarse una adición de cantidades de Boro mayores al 20% en peso, como es el caso de los borosilicatos, se presenta un descenso en la posición de esta banda, lo cual significa que el ángulo del enlace Si-O-Si disminuye.

Las bandas observadas en los  $800\text{ cm}^{-1}$  son debidas al tetraedro de sílice. En los silicatos modificados con Boro, a medida que el Boro adicionado aumenta, en cantidades que van a partir del 20 al 50% en peso de Boro, los espectros IR cambian drásticamente, presentándose las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si y O-Si-O en longitudes menores, marcándose fuertemente la banda de flexión de los grupos silanol ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) y de los grupos boroxol ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), apareciendo también tres nuevas bandas situadas a  $1260$ ,  $950$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ , debida la primera a la polimerización de grupos boroxol, la segunda es originada por la vibración de tensión de enlaces Si-O-B, y la tercera que presenta una forma asimétrica corresponde a las vibraciones de flexión tanto de enlaces B-O-B, ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) como de Si-O-B ( $650\text{ cm}^{-1}$ ). Como es de esperar, estas tres bandas aumentan en intensidad a medida que la  $\text{SiO}_2$  va siendo sustituida por B-O. En concentraciones mayores al 50%, aparece la banda en los  $1080\text{ cm}^{-1}$  así como la banda a los  $1400\text{ cm}^{-1}$  sin verse desplazamiento alguno hacia longitudes menores en las bandas características de los silicatos, esto debido a una separación de fases, en la que se forma una estructura cristalina y una polimerización del Boro <sup>[59]</sup>. Por lo que, para este trabajo de investigación, se adicionan cantidades adecuadas de Boro para la modificación de la matriz de sílice, sin comprometer la estructura de la misma.

Los soportes analizados, fueron modificados con porcentajes de Boro de 0.5, 1.0 y 2.0% en peso, por lo que durante el análisis de FTIR, no se originó la presencia de estas bandas características de los borosilicatos.

#### **4.1.2. Fisisorción de $\text{N}_2$ Método BET.**

El área superficial, volumen, diámetro y forma del poro del soporte y catalizadores sintetizados son parámetros fundamentales en la catálisis heterogénea, ya que permite controlar parámetros cinéticos y difusivos de reactivos dentro de la partícula. Para encontrar estas propiedades se analizó la Fisisorción de  $\text{N}_2$  sobre los sólidos a la temperatura de licuefacción. Para ello se adsorbió el  $\text{N}_2$  a diversas presiones parciales del gas hasta alcanzar la saturación de la superficie. Posteriormente se desorbió este gas, aplicando vacío a la

muestra, mediante la cual se obtuvo la isoterma de adsorción de  $N_2$  empleando el método B.E.T. La distribución diferencial del volumen de poros con el diámetro de poros se hizo por el modelado de adsorción Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El modelo de BJH, es un método que describe adecuadamente condensación capilar en el rango mesoporoso determinando así el diámetro promedio y el volumen promedio de los poros de los soportes.

En la figura 4.5 se presenta la Isotherma de Adsorción-Desorción de soporte SBA-15, la que corresponde a una de tipo IV, característica de los materiales mesoporosos (Figura A4, apéndice A). Se aprecia un ciclo de histéresis al formarse una curva de adsorción y una de desorción prácticamente verticales y paralelas, pero a diferentes presiones, lo cual entra en la clasificación tipo I en este fenómeno (Figura A7, apéndice A). Los ciclos de histéresis de tipo I son habituales en los materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y de poros cilíndricos uniformes.

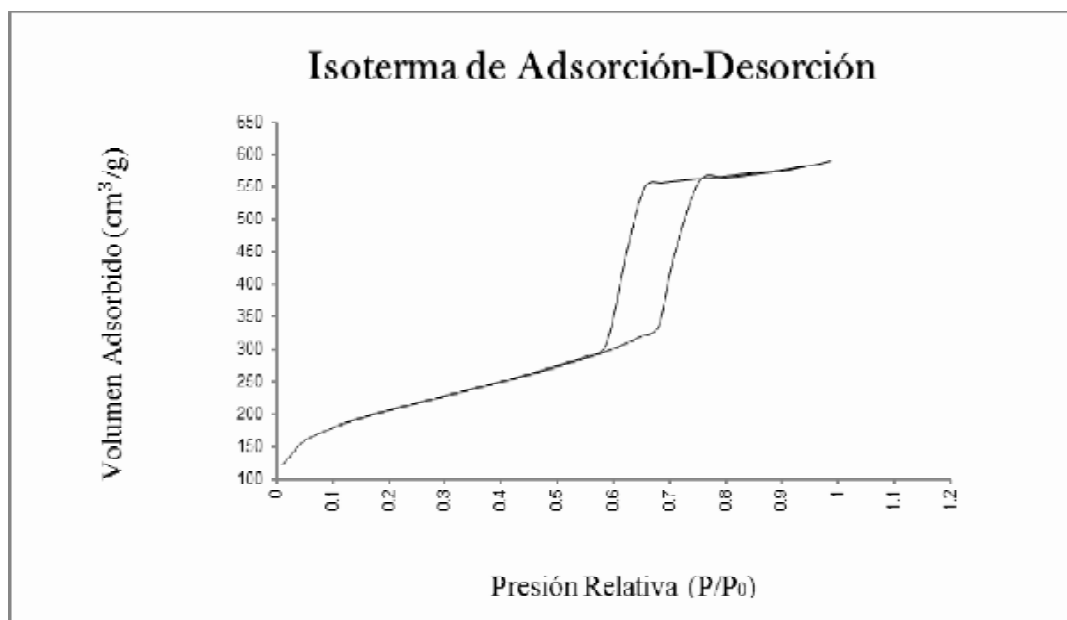


Figura 4.5. Isotherma de Adsorción-Desorción correspondiente al soporte SBA-15

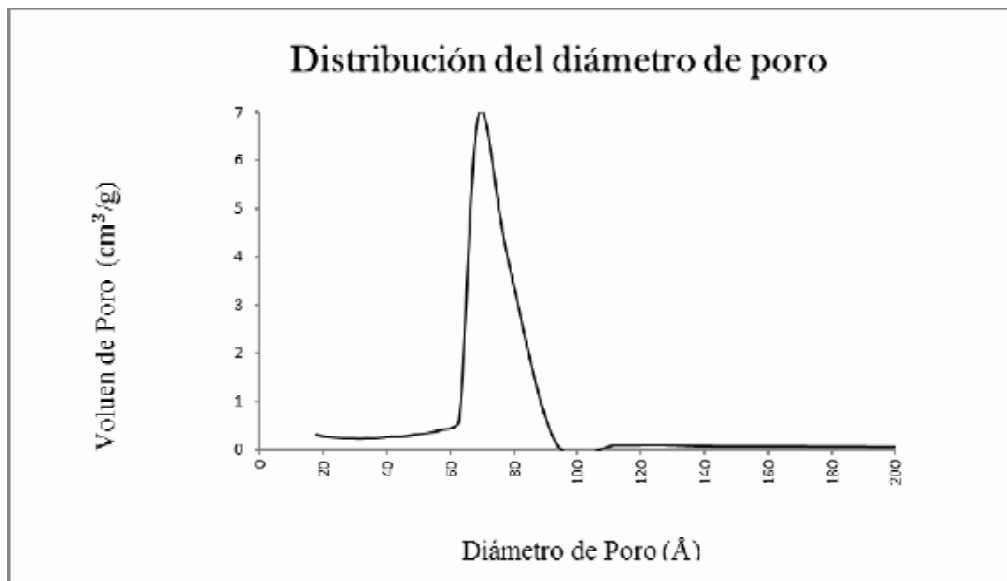


Figura 4.6. Distribución del diámetro de Poro del soporte SBA-15

La figura 4.6 presenta la distribución diferencial BJH del volumen de poro con el diámetro de poro del soporte de SBA-15, donde se refleja que el material posee un perfil monomodal, con un diámetro de poro promedio de 69 Å, el cual está dentro del rango del diámetro de los materiales mesoporosos (20 a 500 Å).

La Isoterma de Adsorción-Desorción del soporte SBA-15-B (0.5) se observa en la Figura 4.7. Corresponde al tipo IV, característico de los sólidos mesoporosos (Figura A4, apéndice A), típico de una SBA-15. Histéresis tipo I, con tipo de poro cilíndrico (Figura A7, apéndice A). Se puede concluir que la adición del Boro en 0.5%, no afecta el tipo mesoporoso de la SBA-15 y sus poros cilíndricos.



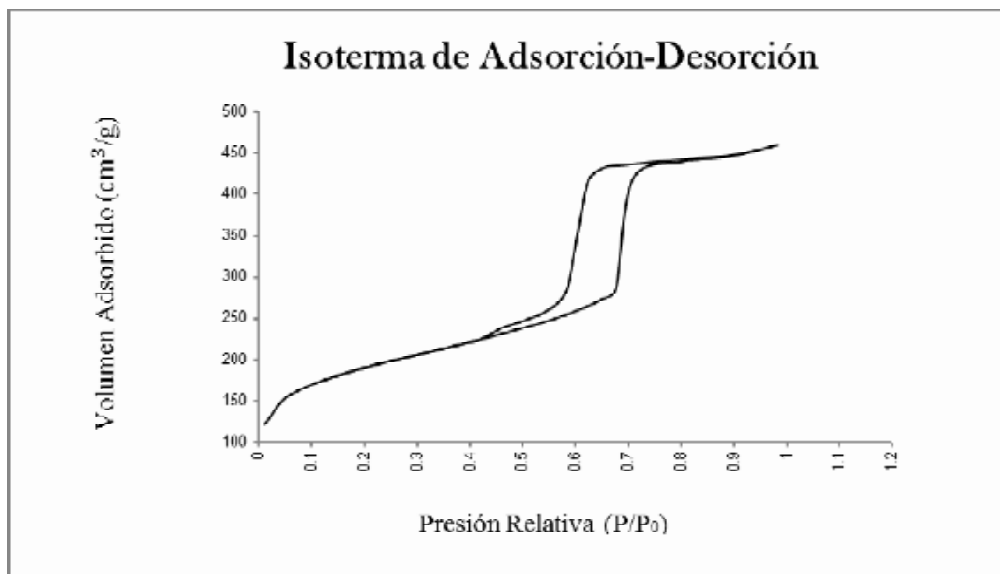


Figura 4.7. Isoterma de Adsorción-Desorción de SBA-15-B (0.5)

El comportamiento del perfil de tamaño de poro se aprecia en la Figura 4.8, siendo monomodal, de este modo, el Boro en 0.5% peso no altera el carácter de la distribución de poros en el soporte SBA-15-B (0.5). El diámetro promedio observado en los poros es de 58 Å, lo que lo coloca en el rango de sólidos mesoporosos.

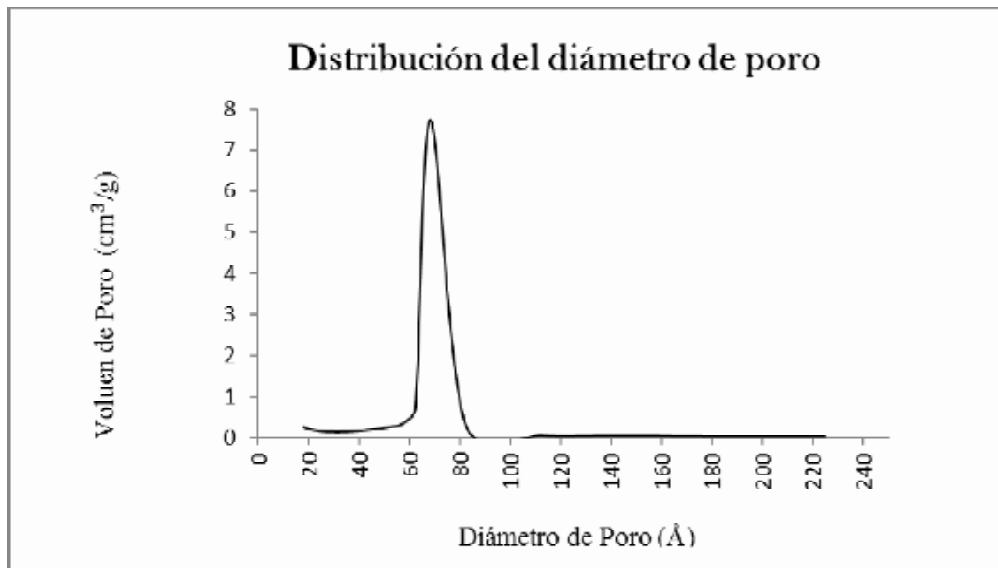


Figura 4.8. Distribución de tamaño de poro de soporte SBA-15-B (0.5)

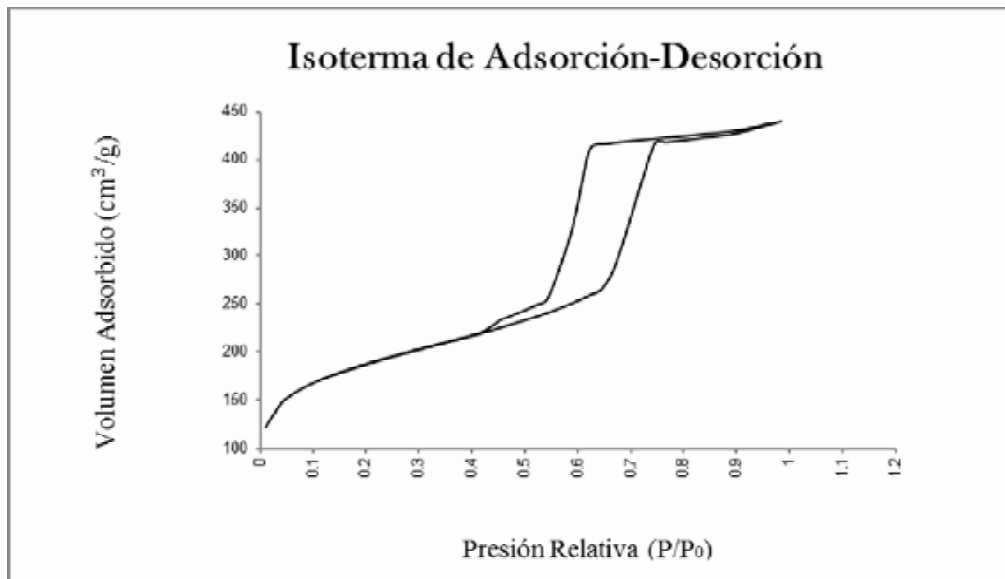


Figura 4.9. Isoterma de Adsorción-Desorción de SBA-15-B (1.0)

La figura 4.9 muestra la Isotherma de Adsorción-Desorción del material SBA-15-B (1.0), correspondiente al soporte SBA-15 modificado con 1% peso de Boro. La isoterma es de tipo 4, representativa de los materiales mesoporosos, así mismo presenta una Histéresis tipo I, característica de los sólidos con poros de forma cilíndrica, lo que coincide con la forma porosa de la SBA-15 pura, de este modo se observa que la adición de Boro a la matriz de sílice no modifica el carácter mesoporoso del material.

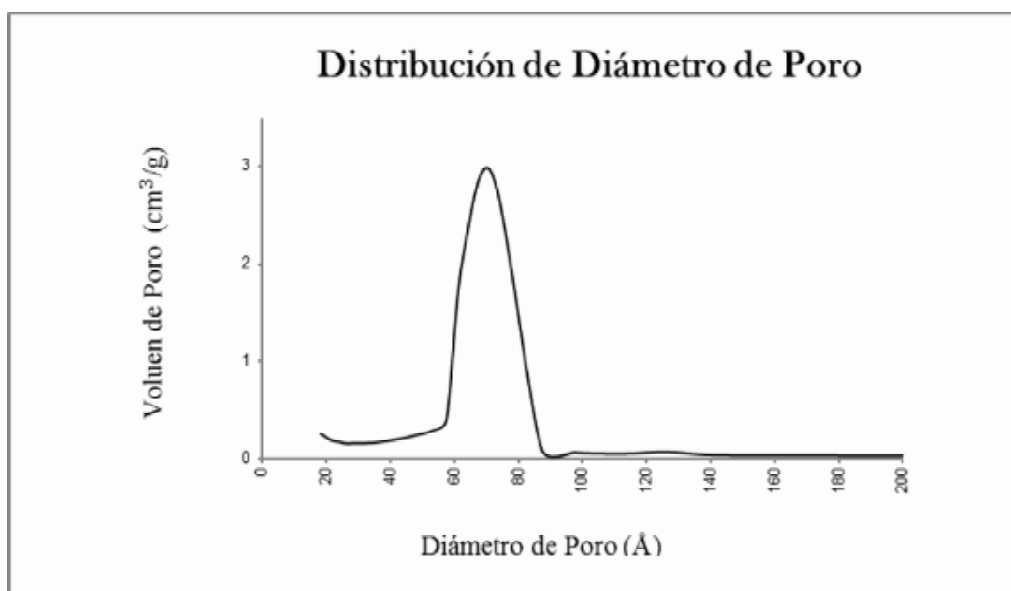


Figura 4.10. Distribución del tamaño de poro del soporte SBA-15-B (1.0).

Como se muestra en la figura 4.10, la distribución del tamaño de poro del material SBA-15-B (1.0) es unimodal, siendo 100% el área de carácter mesoporoso, por lo que la adición de Boro en 1% no afecta el carácter de la distribución porosa de la SBA-15. El material presenta un diámetro de poro promedio de 58 Å, medida dentro del rango de los mesoporos.

A grandes rasgos, podemos concluir que el Boro en la matriz de SBA-15 añadido en los porcentajes de eso de 0.5, 1.0 y 2.0, no modifica el carácter unimodal de la matriz pura de SBA-15, así, la distribución de los poros en los sólidos es uniforme. Así también, los soportes conservan la característica mesoporosa propia de la SBA-15.

Tabla 4.1. Propiedades Textuales de soportes

<b>Soporte</b>	<b>A<sub>s</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
SBA-15	739	49	0.90
SBA-15-B (0.5)	672	42	0.70
SBA-15-B (1.0)	659	41	0.67
SBA-15-B (2.0)	602	40	0.62

Donde:

A<sub>s</sub>: Área Específica (m<sup>2</sup>/g)

D<sub>p</sub>: Diámetro de poro (Å)

V<sub>p</sub>: Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)

La Tabla 4.1 muestra las propiedades Texturales de los distintos soportes. El método de BET, por el que se obtuvieron los valores presentados, provee un mejor coeficiente de correlación promedio para el cálculo de las áreas superficiales versus el modelo t-plot

(microporos), ya que con el modelo de BET se determinan áreas superficiales sin limitaciones en isothermas tipo IV (sólidos mesoporosos). Los valores de diámetro y volumen de poro presentados en la tabla, son determinados por el método BET single point (punto simple). Este modelo está basado en la aproximación de adsorción de  $N_2$  en poros cilíndricos, lo que es apto para el análisis de sólidos SBA-15. Se observa que el soporte que presenta el área específica mayor, es el SBA-15 puro, en tanto en los soportes que fueron modificados en su matiz silíceo adicionando Boro, el área específica disminuyó levemente, esto a causa de la incorporación del mismo. De la misma forma, el diámetro y volumen de poro, disminuyen en proporción al porcentaje de Boro añadido a la SBA-15.

Los resultados del análisis de las propiedades texturales de los soportes están reflejados en la figura 4.11.

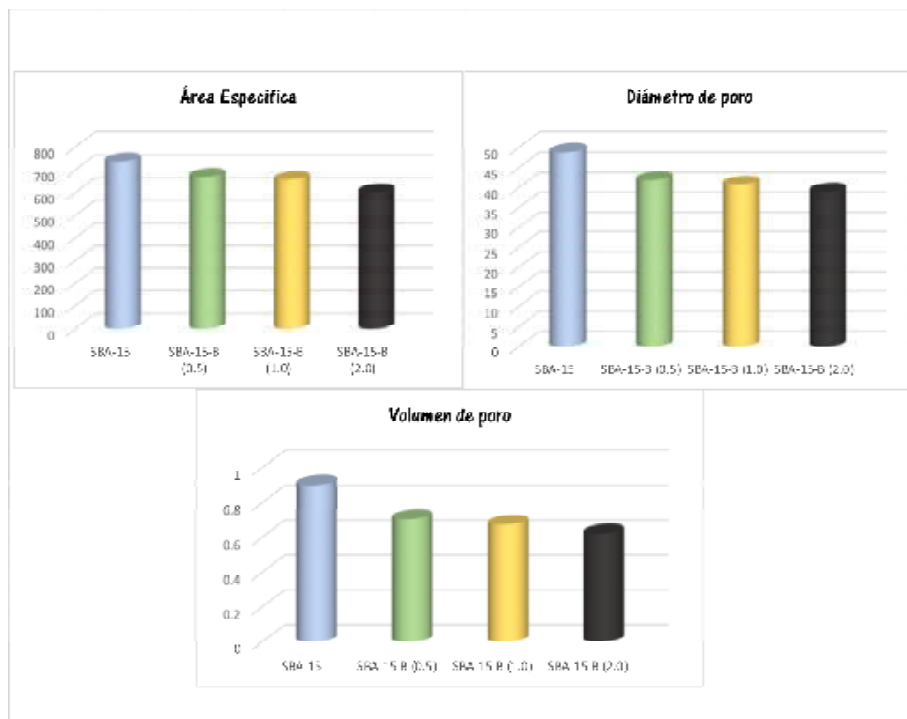


Figura 4.11. Área específica, Diámetro de poro y Volumen de poro de soportes catalíticos

### 4.1.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

En referencia a la modificación de la morfología de los soportes sintetizados, se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) colocando los materiales en cinta de carbono, obteniéndose los siguientes resultados presentados en las figuras 4.12 y 4.13

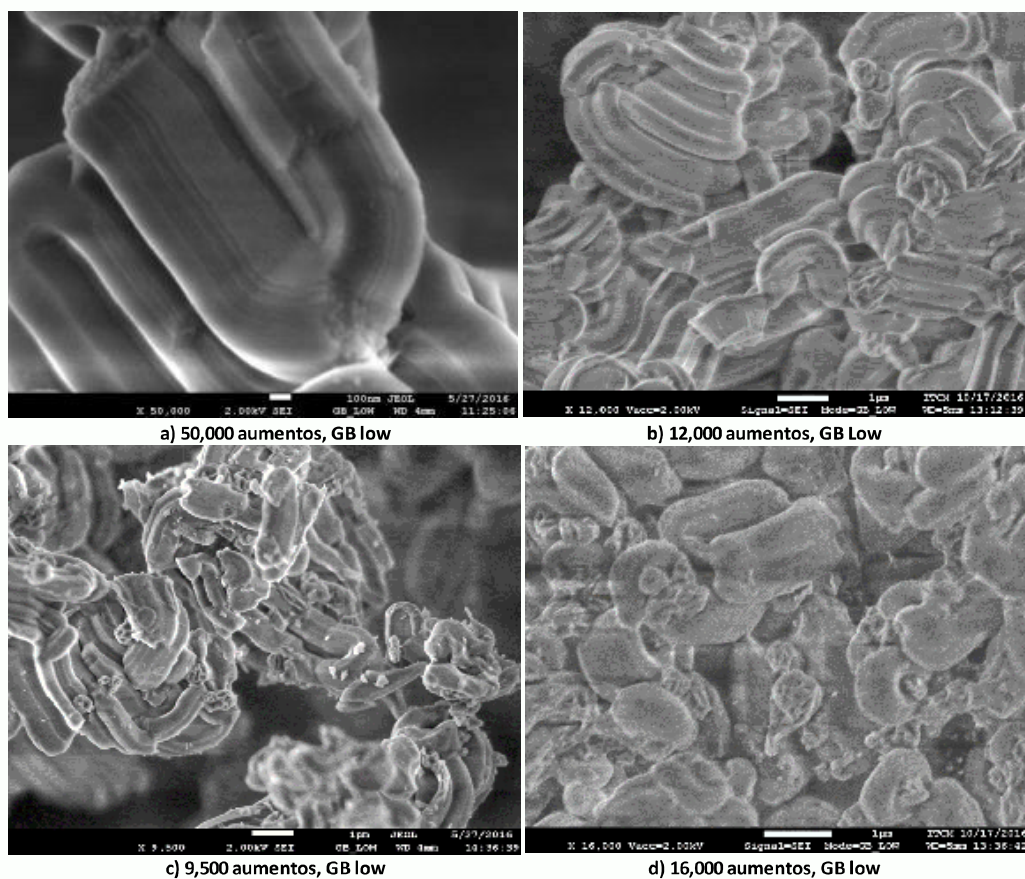


Figura 4.12. Micrografías SEM de soportes catalíticos. Imagen a) SBA-15, a 50, 000 aumentos; b) SBA-15-B (0.5), a 12,000 aumentos; c) SBA-15-B (1.0), a 9,500 aumentos y d) SBA-15-B (2.0), a 16,000 aumentos.

De acuerdo a las imágenes de SEM, la SBA-15 pura presenta la morfología característica de éste material, una estructura ordenada con forma de cuerdas. En la figura 4.12 a) se tiene un aumento de 50,000, en esta imagen se observa claramente una de las cuerdas de SBA-15, del mismo material, a 5,000 aumentos, la figura 4.13 a), presenta las cuerdas largas típicas del sólido SBA-15, las cuáles son claras y uniformes.

En las figuras 4.12 y 4.13 ambas en el inciso b), se presenta la morfología de la SBA-15 modificada con 0.5% en peso de Boro a 12,000 y 3,500 aumentos respectivamente. El cambio originado por la funcionalización con Boro es prácticamente nulo en este soporte, dado que la forma cilíndrica se ve conservada, y la longitud de las cuerdas se acorta levemente. En la SBA-15 modificada con 1% en peso de Boro, el cambio es más notorio, en las imágenes 4.12 c), a 9,500 aumentos y 4.13 c), a 5,500 aumentos, se tienen cuerdas de sólido cortas, pero aun con la forma cilíndrica, en tanto que en la SBA-15 modificada con 2% en peso de Boro, las cuerdas de SBA-15 toman una forma de pellets cilíndricos, y en zonas se ven esferas y conglomerados de material sin llegar a aparecer cuerdas como en el material puro, como se puede apreciar en las imágenes 4.12 d) y 4.13 d)

La difusión molecular a través de la estructura de la SBA-15 se ve impedida en ocasiones debido a la longitud de sus canales, pudiendo dar lugar a bloqueo en los poros. Ésta es una de las principales preocupaciones tanto en adsorción como en catálisis cuando se trabaja con moléculas voluminosas. Por este motivo, se trabaja en modificar las condiciones de síntesis de la SBA-15 para obtener meso-estructuras con tamaño de poro y morfología variada en forma de fibras, esferas, nanovarillas y plaquetas finas, una de las formas de hacerlo es funcionalizandola como es en este caso, con Boro en la red silícea <sup>[60]</sup>.

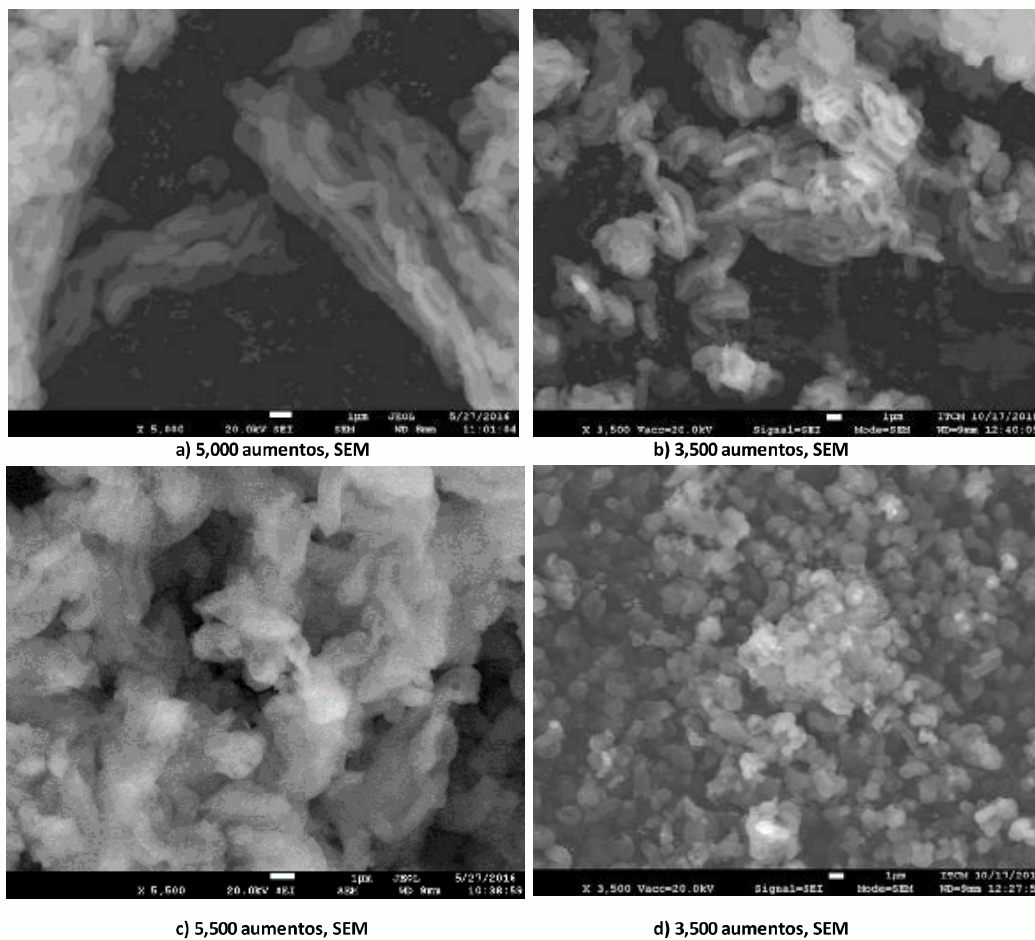


Figura 4.13. Micrografías SEM de soportes catalíticos. Imagen a) SBA-1, a 5,000 aumentos; b) SBA-15-B (0.5), a 3,500 aumentos; c) SBA-15-B (1.0), a 5,500 aumentos y d) SBA-15-B (2.0) a 3,500 aumentos.

Trabajos previos como el realizado por Gezer Gamze <sup>[40]</sup>, han establecido que la presencia de especies como el Boro en la síntesis de SBA- 15 modifica la morfología de la estructura, produciéndose un acortamiento del tamaño de los canales, lo que puede minimizar los problemas de difusión anteriormente mencionados, fenómeno que sucede con los soportes



modificados durante esta investigación. La adición de Boro va modificando de forma progresiva la longitud de las cuerdas típicas de la SBA-15, teniendo el cambio más significativo en cuanto al acortamiento en el material modificado con 2.0% en peso de Boro. Se tiene el precedente, de que al adicionar cantidades mayores al 20% en peso de Boro, se ocasiona la polimerización de grupos Boroxol, es por esto que las cantidades utilizadas en la funcionalización de SBA-15 con fines catalíticos, son menores al 5.0% en peso, para preservar las propiedades estructurales y morfológicas del soporte.

#### 4.1.4. Espectroscopia de Energía Difusa (EDS).

Durante el análisis de SEM a los soportes, se realizó a los mismos materiales la caracterización por EDS, para determinar la cantidad en porcentaje de peso de cada elemento presente en las muestras.

A continuación, en la Tabla 4.2, se presentan los resultados para cada uno de los soportes de acuerdo a su composición elemental.

Elemento	Soporte			
	SBA-15 pura	SBA-15-B (0.5)	SBA-15-B (1.0)	SBA-15-B (2.0)
B	0	0.23	1.05	2.4
O	66.04	63.86	62.39	63.66
Si	33.96	35.91	36.56	33.94
Totales	100	100	100	100

Tabla 4.2. Composición elemental de soportes catalíticos mediante análisis EDS.

\*Los resultados se presentan en % peso.

Las cantidades de los componentes del soporte puro SBA-15, se encuentran en un 66.04% en peso de Oxígeno y 33.96% en peso de Silicio. Para el soporte SBA-15-B (0.5), un 63.86% en peso de Oxígeno y 35.91% en peso de Silicio, teniendo presente también el Boro en un

0.23% en peso. La SBA-15-B (1.0), tiene una composición de 1.05% en peso de Boro, 62.39% en peso de Oxígeno y 36.56% en peso de Silicio. Y, por último, el soporte SBA-15-B (2.0), con 2.4% en peso de Boro, 63.66% en peso de Oxígeno y 33.94% en peso de Silicio.

La composición de la SBA-15 es constante en su relación a cantidad de Silicio y Oxígeno en todos los soportes, donde la formación estructural en su mayoría está formada por oxígeno, siendo una tercera parte aproximadamente de Silicio. Los porcentajes observados de Boro en los sólidos modificados corresponden al Boro adicionado en cada uno de ellos.

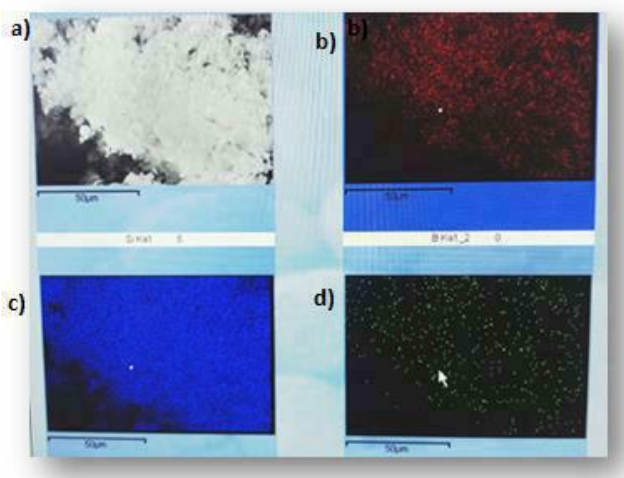


Figura 4.14. Mapeo de soporte SBA-15-B (1.0). a) SBA-15, b) Silicio, c) oxígeno y d) Boro

La figura 4.14 muestra un mapeo del soporte SBA-15-B (1.0). En la imagen a) se aprecia el material compuesto, la imagen b) representa el silicio presente en el soporte, la imagen c) es el oxígeno y la imagen d) el Boro. Se aprecia una composición promedio en la estructura de un soporte de SBA-15, y un Boro disperso en el sólido analizado.

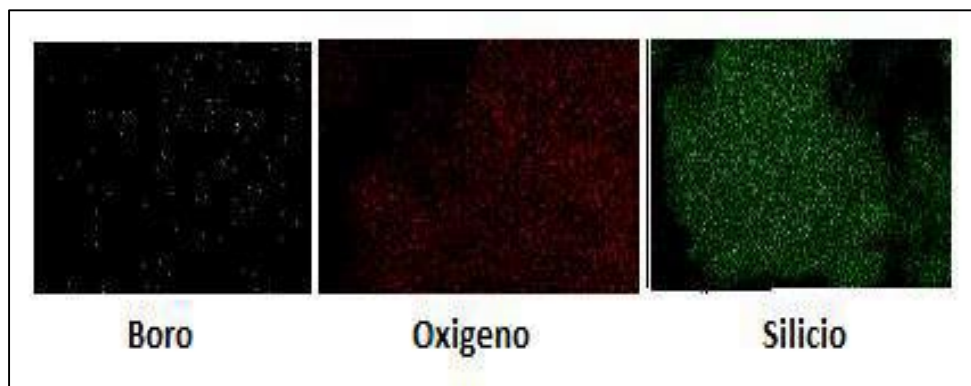


Figura 4.15. Mapeo de soporte SBA-15-B (0.5).

De igual forma, se realizó un mapeo del soporte SBA-15-B (0.5), el cual se presenta en la figura 4.15. La dispersión de Boro en el sólido puede verse en la primera imagen, así como la presencia del oxígeno y del silicio tal como en el mapeo realizado a la SBA-15-B (1.0).

#### **4.1.5. Espectroscopia de Infrarrojo con Adsorción de Piridina.**

Debido a la fuerte influencia de la acidez en las reacciones durante la hidrodesulfuración, se determinó la variación de acidez de los soportes mediante adsorción de piridina con Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), usando discos auto soportados del material a analizar, troquelados al vacío a 1 ton/cm<sup>2</sup>. En la adsorción de piridina de los sólidos se hizo un pretratamiento durante 6 horas a 300°C. Luego de la adsorción de piridina, se usaron 4 temperaturas de desorción: 50, 100, 200 y 300°C.

La quimisorción de piridina seguida por espectroscopia IR-in situ es una técnica muy útil para determinar la presencia y naturaleza de sitios ácidos sobre la superficie de los catalizadores. Es bien conocido que la piridina como molécula básica, puede interactuar con centros ácidos de Lewis y Brönsted dando bandas IR características.

En la Figura 4.16, se observan los espectros FTIR de piridina adsorbida en el soporte SBA-15 a 4 diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y 300°C.

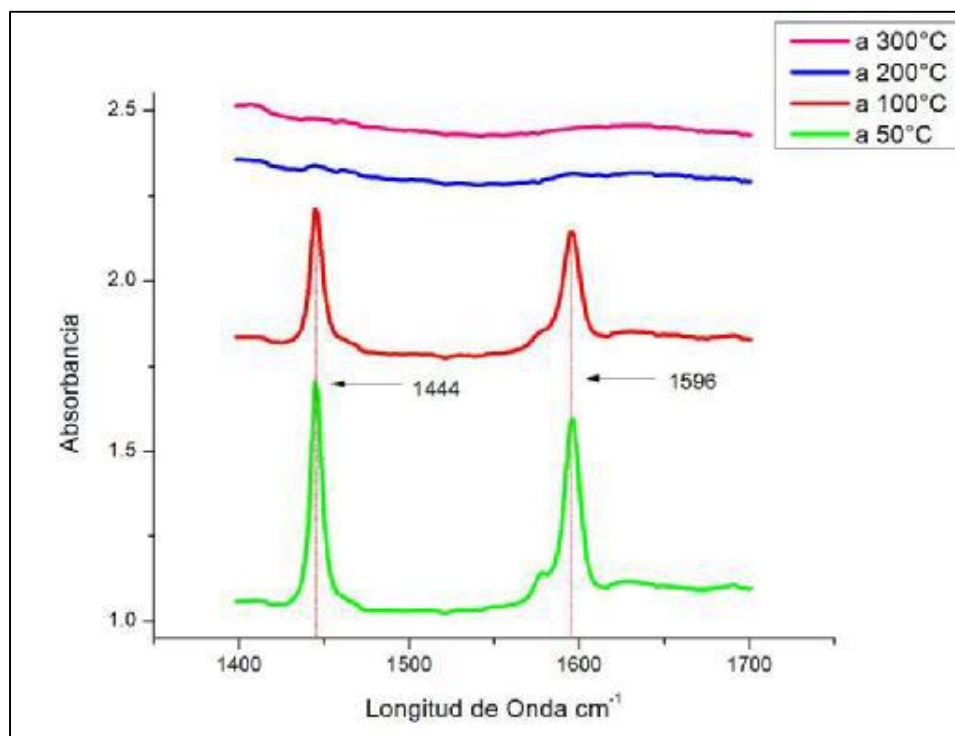


Figura 4.16. Espectros FTIR de adsorción de piridina de soporte SBA-15 a temperaturas de; 50, 100, 200 y 300°C

Las bandas observadas en el espectro de las muestras desorbidas a 50°C y 100°C, localizadas a 1444 cm<sup>-1</sup> y 1596 cm<sup>-1</sup>, son asignados a piridina coordinada con sitios ácidos de Lewis <sup>[59]</sup>, en tanto en los espectros de las muestras desorbidas a 200 y 300°C, estas bandas desaparecen, lo que nos indica que la acidez de Lewis a estas temperaturas ya no se encuentra en el soporte de SBA-15 puro.

La figura 4.17 muestra los espectros de desorción de piridina a las temperaturas de 50°C, 100°C, 200°C y 300°C en el soporte SBA-15-B (0.5). Tal como en los espectros de desorción

de la SBA15 pura, aparecen las bandas representativas de los sitios de acidez Lewis <sup>[59]</sup> a  $1444\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$ , solo que en el soporte modificado con 0.5% en peso de Boro, estas bandas se conservan durante la desorción a diferentes temperaturas, atenuándose a  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , por lo que no se pierde esta acidez a comparación del soporte puro.

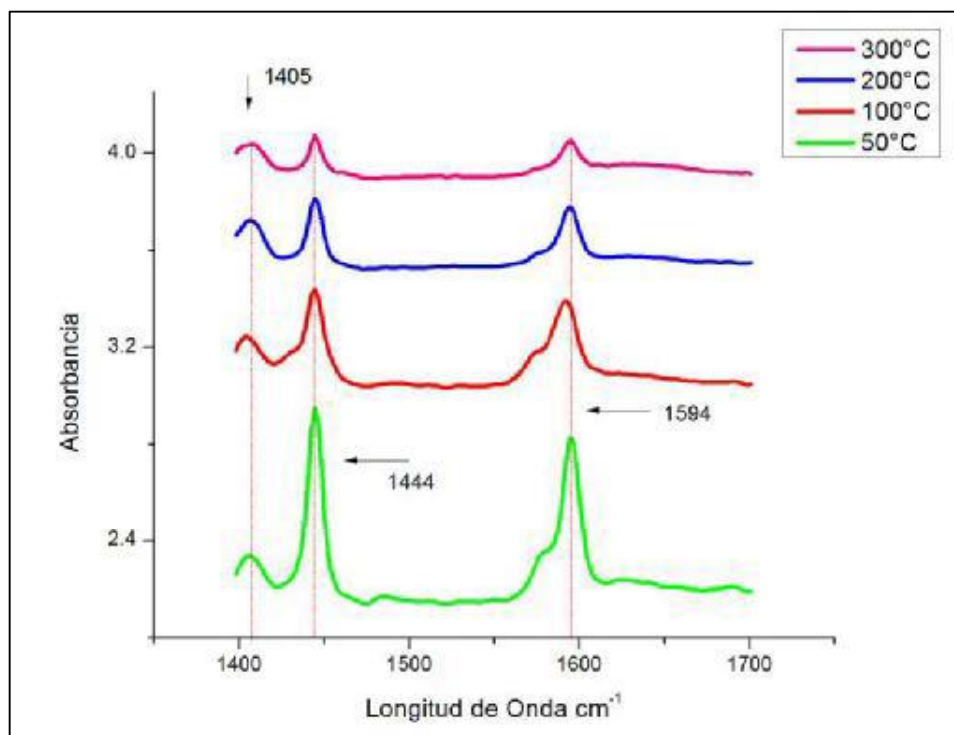


Figura 4.17. Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (0.5) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y  $300^\circ\text{C}$ .

Una banda marcada que prevalece a las diferentes temperaturas de desorción es la localizada en la región de los  $1405\text{ cm}^{-1}$ , que en la literatura es atribuida a los grupos boroxol (B-O) <sup>[40]</sup>, por lo que se comprueba la presencia del Boro en el material, además de concluirse que éste permanece sin verse afectado por el incremento de temperatura.

Los espectros mostrados en la figura 4.18, corresponden a la desorción de piridina del soporte SBA-15-B (1.0), se observa que las bandas a  $1444\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$  prevalecen en todos los soportes, por lo que la acidez de Lewis se atribuye a la acidez característica del material SBA-15, sin embargo, la adición de Boro contribuye a conservar estos sitios Lewis a temperaturas más altas en el material modificado con 0.5% en peso de Boro, mas no en el modificado con 1.0% en peso, donde se pierden los sitios ácidos de Lewis a  $200^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$ . También aparecen las bandas a  $1403\text{ cm}^{-1}$ , indicativas de presencia de grupos Boroxol debido al Boro adicionado en la matriz del soporte <sup>[40]</sup>, prevaleciendo con el incremento de la temperatura de desorción.

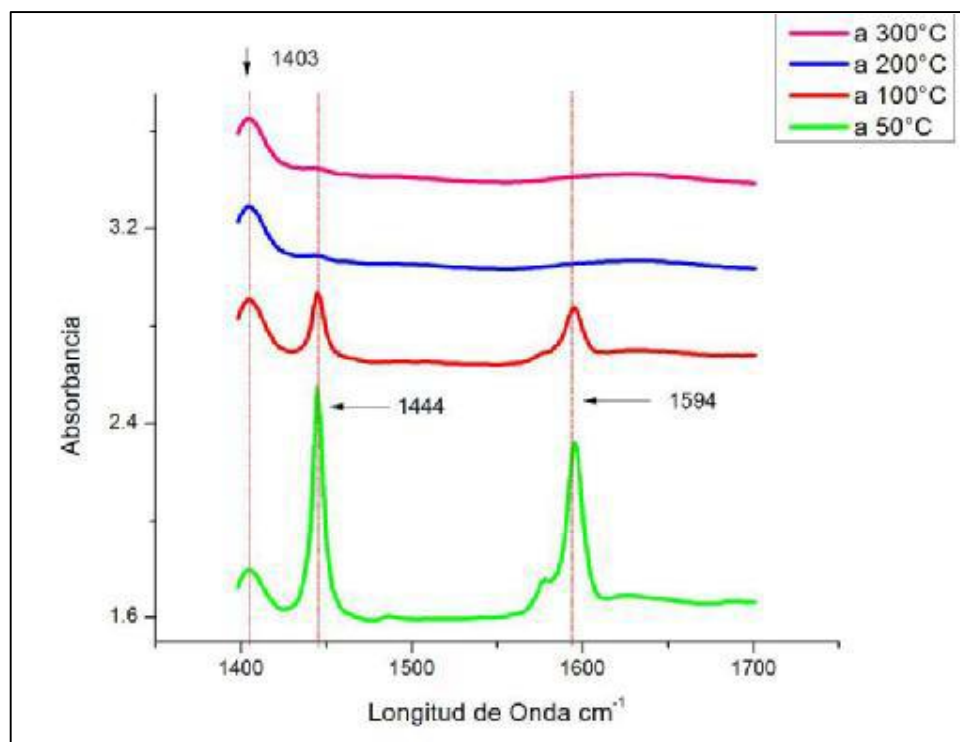


Figura 4.18. Espectros FTIR de desorción de piridina de soporte SBA-15-B (1.0) a diferentes temperaturas; 50, 100, 200 y  $300^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 4.3. Acidez en los soportes de SBA-15

SOPORTE	SBA-15			SBA-15-B (0.5)			SBA-15-B (1.0)		
	A. Lewis μmol pyr/gr	A. Brönsted μmol pyr/gr	A. Total μmol pyr/gr	A. Lewis μmol pyr/gr	A. Brönsted μmol pyr/gr	A. Total μmol pyr/gr	A. Lewis μmol pyr/gr	A. Brönsted μmol pyr/gr	A. Total μmol pyr/gr
50	854	0	854	1220	0	1220	854	0	854
100	254	0	254	514	0	514	534	0	534
200	0	0	0	354	0	354	0	0	0
300	0	0	0	195	0	195	0	0	0

La tabla 4.3 muestra la acidez presente en los soportes SBA-15, SBA-15-B (0.5) y SBA-15-B (1.0) en micromoles de piridina adsorbida por gramo de soporte. El soporte puro de SBA-15 tiene una acidez moderada de tipo Lewis de 854, descendiendo a 254 con un incremento de temperatura a 100°C. La SBA-15 modificada con 0.5% en peso de Boro es la que presenta una mayor acidez Lewis, con 1220 a 50°C, con un decremento respecto a la temperatura hasta los 195 a los 300°C. En tanto el soporte SBA-15-B (1.0) tiene a 50°C la misma acidez que el soporte puro, sin embargo, el descenso en la acidez a 100°C es menor (534). Ninguno de los soportes presenta sitios ácidos Brönsted. Se atribuye el aumento de acidez al contenido de Boro, siendo el más significativo, el observado en el soporte SBA-15-B (0.5). La Figura 4.19 muestra los gráficos de la acidez total en los soportes.

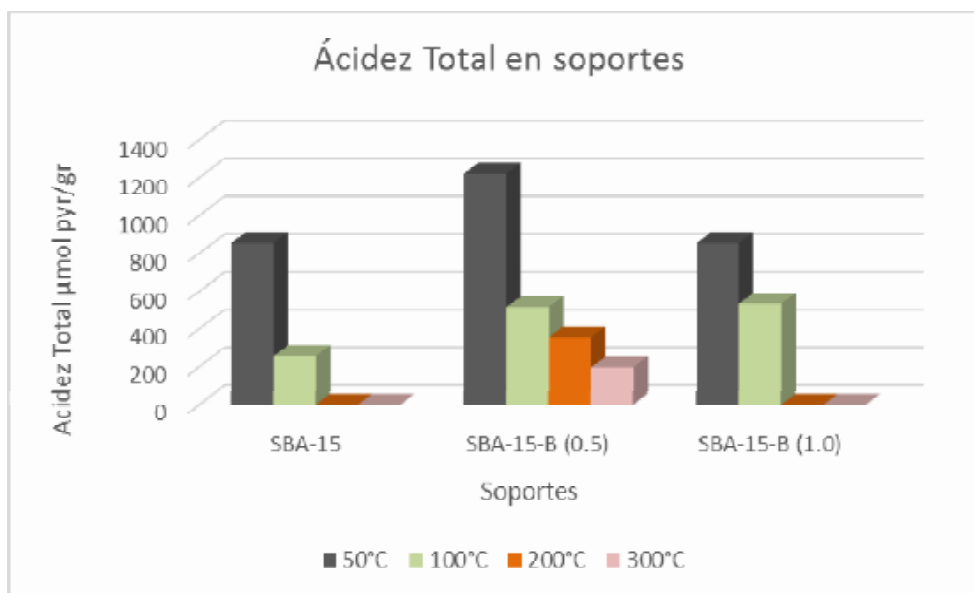


Figura 4.19. Acidez total en soportes

En trabajos previos <sup>[46]</sup>, la presencia de sitios ácidos fuertes (Brönsted), se tiene con cantidades de Boro adicionadas durante impregnación, con valores de más de 1.4% en peso de Boro, mientras que en cantidades menores al 1.0%, se tiene incremento solo en los sitios ácidos de Lewis.

Mediante el análisis de los espectros FTIR de la desorción de piridina incrementando la temperatura, se tiene que en el soporte modificado con 0.5% en peso de Boro, los sitios Lewis no desaparecen al someter el material a altas temperaturas, sin embargo, con la adición de 1% de Boro, estos sitios ya no se observan a las temperaturas más elevadas. Así también, se comprueba la presencia de grupos Boroxol en los materiales modificados con 0.5 y 1.0% en peso de Boro, sin que haya pérdidas de Boro en el soporte con el incremento de temperatura.



#### 4.1.6. Difracción de Rayos X a bajo ángulo (SAX).

La difracción de Rayos X a ángulo bajo es una técnica muy usada para la caracterización de partículas de SBA-15. Usando difracción de rayos X a ángulo bajo, se pueden observar tres picos en las partículas de SBA-15.

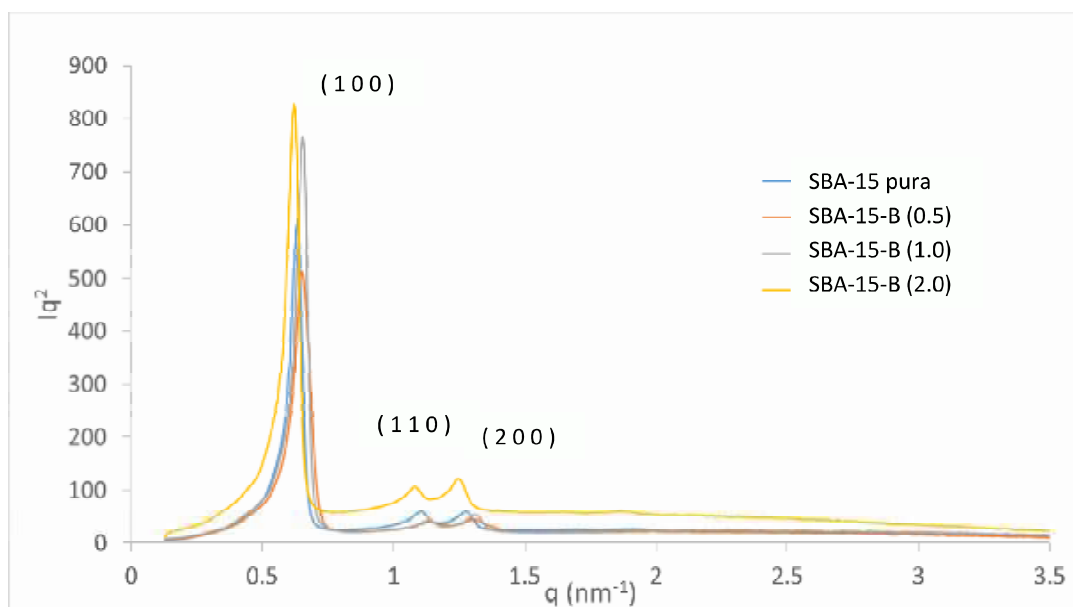


Figura 4.20. Gráficos de Dispersión de Rayos X a ángulo bajo (SAX).

En la figura 4.20 se indican los gráficos de SAX para las muestras de SBA-15 pura, SBA-15-B (0.5), SBA-15-B (1.0), SBA-15-B (2.0) respectivamente. Se observa que el material presenta la cristalinidad para obtener una respuesta mediante difracción en rayos X, con la intensidad de los picos característicos de una estructura hexagonal de poros cilíndricos, correspondiente a los materiales SBA-15. Los cuatro materiales presentan los picos en las regiones de “q” sumamente cercanas, por lo que la adición de Boro en los soportes modificados con las distintas cantidades (0.5, 1.0 y 2.0 % en peso) no afecta la cristalinidad característica de la SBA-15 pura, de ésta forma se concluye que el grado de ordenamiento

del material no presenta variación. Los picos en las muestras de SBA-15-B (0.5) y SBA-15-B (1.0) en los planos ( 1 1 0 ) y ( 2 0 0 ) se presentan en los mismos valores de “q”, en tanto que, en esos mismos planos, solo existe una breve diferencia respecto a las muestras sin Boro y a la modificada con 2.0% en peso.

El soporte que presenta una mayor agudeza en los picos en los tres índices de Miller es el modificado con 2.0% en peso de Boro, por lo que puede concluirse que esta cantidad de Boro le otorga un leve incremento en la cristalinidad al material.

Tabla 4.4. Valores de espacio interplanar “d” de soportes catalíticos

<b>Soporte</b>	<b>(hkl)</b>	<b>d (nm)</b>
<b>SBA-15 pura</b>	( 1 0 0 )	9.90
	( 1 1 0 )	5.59
	( 2 0 0 )	5.02
<b>SBA-15-B (0.5)</b>	( 1 0 0 )	9.60
	( 1 1 0 )	5.46
	( 2 0 0 )	4.75
<b>SBA-15-B (1.0)</b>	( 1 0 0 )	9.60
	( 1 1 0 )	5.46
	( 2 0 0 )	4.73
<b>SBA-15-B (2.0)</b>	( 1 0 0 )	10.00
	( 1 1 0 )	5.62
	( 2 0 0 )	4.90

La tabla 4.4 presenta las distancias interplanares (d) expresadas en nanómetros, para los diferentes soportes. Los espacios interplanares fueron calculados mediante la siguiente fórmula:

$$d = \frac{6.28}{q} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Los soportes SBA-15 modificados con 0.5 y 1.0% en peso de Boro, presentan una disminución en las distancias interplanares en los tres planos ( 1 0 0 ), ( 1 1 0 ) y ( 2 0 0 ), esto puede atribuirse a la adición del Boro, sin embargo las distancias son sumamente mínimas como se observa en la Tabla 4.4 siendo en promedio una variación de 0.2 nm.

El soporte modificado con 2% en peso, es el material que presenta cambios más significativos, tanto en los gráficos donde se intensifica levemente el pico correspondiente al plano ( 1 0 0 ), como en las distancias interplanares, en las cuáles hay un aumento de en promedio 0.1 nm en los tres planos, lo que puede atribuirse a un leve incremento en la cristalinidad del material.

#### 4.1.7. Espesor de pared ( $\delta$ ).

Este parámetro se calcula con base en estudios reportados por Ciesla y col. <sup>[53]</sup>, los cuáles están basados en el arreglo hexagonal ( $d_{100}$ ) y el diámetro de poro del material SBA-15 por las siguientes ecuaciones.

$$a) \quad \delta = a_0 - D_{ps} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$b) \quad a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde:

$d_{100}$  = Distancia interplanar, obtenida del análisis SAX

$a_0$  = Parámetro de celda (arreglo hexagonal), (nm)

$D_{ps}$  = Diámetro de poro del soporte, (nm), obtenido del análisis BET

En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos mediante las fórmulas mencionadas.

Tabla 4.5. Espesor de Pared de Soportes Catalíticos

Soporte	$d_{100}$ (nm)	$D_{ps}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$\delta$ (nm)
SBA-15	9.90	4.88	11.43	6.55
SBA-15-B (0.5)	9.60	4.19	11.09	6.90
SBA-15-B (1.0)	9.60	4.07	11.09	7.02
SBA-15-B (2.0)	10.00	3.89	11.55	7.66

Los valores de las distancias interplanares ( $d_{100}$ ) se obtienen de la tabla 4.4, el diámetro de poro ( $D_{ps}$ ), vienen dados del análisis BET, y están dados en la tabla 4.1. En tanto el parámetro de red ( $a_0$ ) y el espesor de pared ( $\delta$ ) se calculan con las fórmulas a y b. En el soporte SBA-15 puro, se obtuvo un espesor de 6.5582 nm, mientras que para los materiales modificados con Boro, el espesor aumentó proporcionalmente de acuerdo al porcentaje en peso de Boro, siendo así su aumento en cada material respecto al soporte puro; para la SBA-15-B (0.5) un aumento en el espesor de pared del 5.2%, la SBA-15-B (1.0) del 7.06% y la SBA-15-B (2.0) del 15.9%, por lo que se concluye que la adición del Boro en la matriz de SBA-15 de manera in situ, contribuye a hacer más gruesas las paredes de los sólidos.

La figura 4.21 es un gráfico donde se aprecia el aumento en el espesor de pared en los soportes, conforme aumenta el porcentaje en peso de Boro adicionado.



Figura 4.21. Comparativo gráfico de Espesor de pared de soportes

Soportes catalíticos con paredes más gruesas, son más aptos para soportar condiciones de reacción adversas, debido a que esta propiedad, reduce el riesgo de la sinterización de los mismos por la abrasión al contacto con las paredes de los reactores, y las mismas condiciones de reacción.

## 4.2. Caracterización de Catalizadores.

Las diferentes técnicas empleadas para analizar los catalizadores se presentan en el siguiente apartado.

### 4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

A través de las micrografías obtenidas mediante SEM a los diferentes catalizadores, soportados en el material de SBA-15 pura y los modificados con 0.5, 1.0 y 2.0 % en peso de Boro, se observa que hay una dispersión de las especies metálicas en todos los catalizadores (figuras 4.22 a 4.25).

Sin embargo, en el catalizador que fue impregnado adicionando un 1.4% en peso de Boro, para dispersar los metales Co y Mo, se observa una concentración de los metales en ciertas

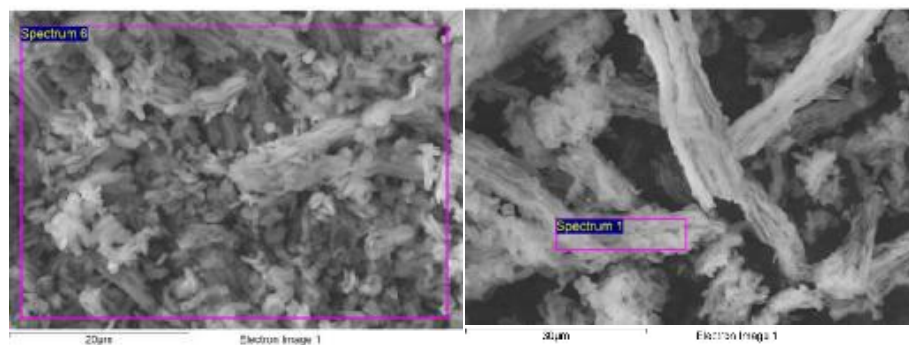


Figura 4.22. Catalizador CoMo/SBA-15

áreas del material (figura 4.26), por lo que se concluye que la impregnación directa mediante ácido bórico, no presenta ventajas a comparación de lo observado en los materiales en donde el Boro fue añadido de forma “insitu” previamente en los soportes catalíticos.

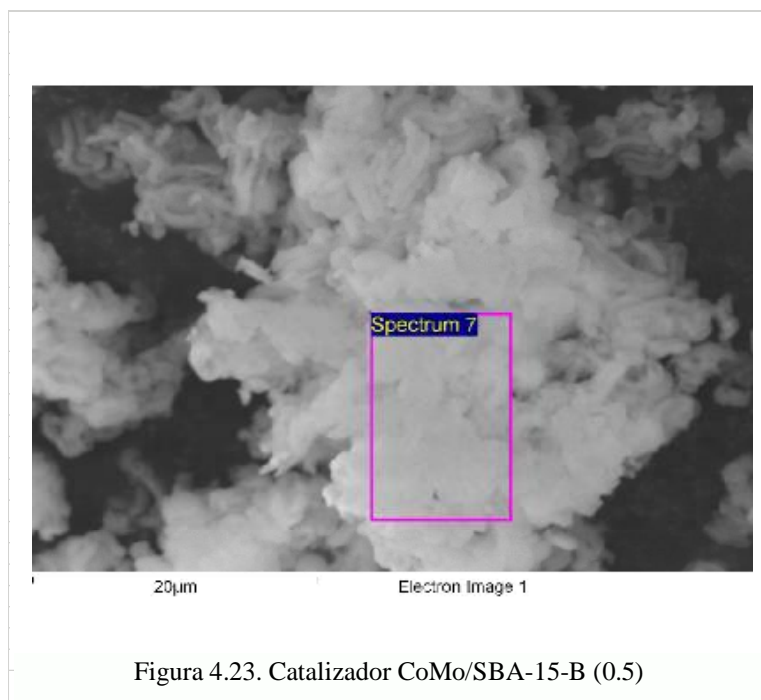


Figura 4.23. Catalizador CoMo/SBA-15-B (0.5)

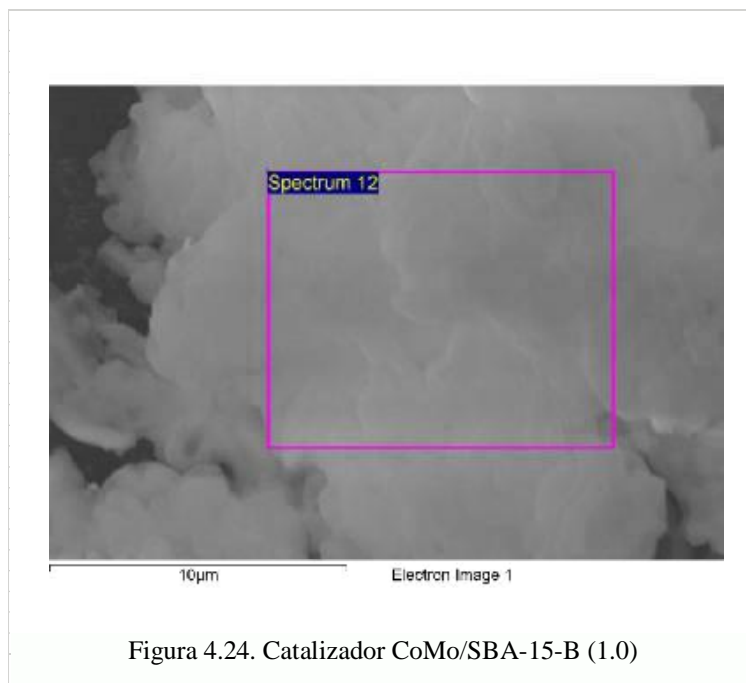


Figura 4.24. Catalizador CoMo/SBA-15-B (1.0)

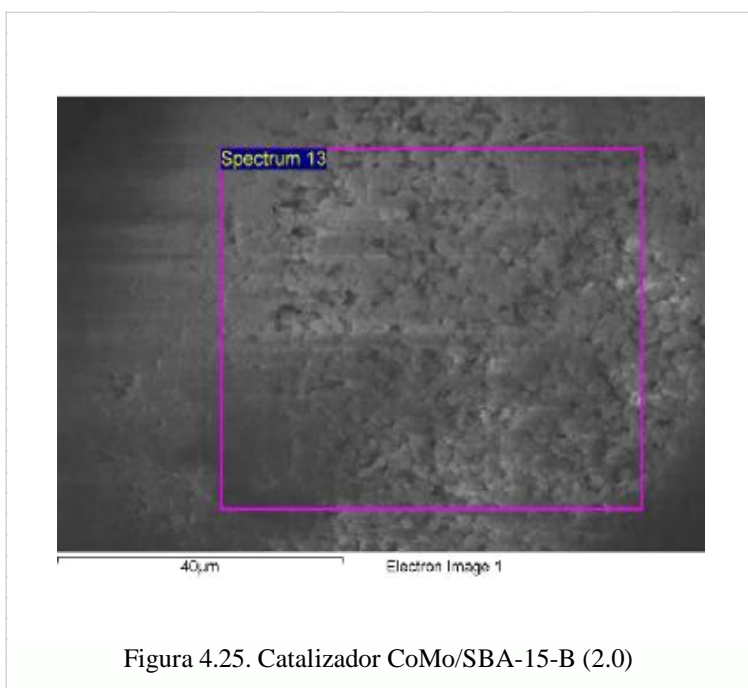


Figura 4.25. Catalizador CoMo/SBA-15-B (2.0)



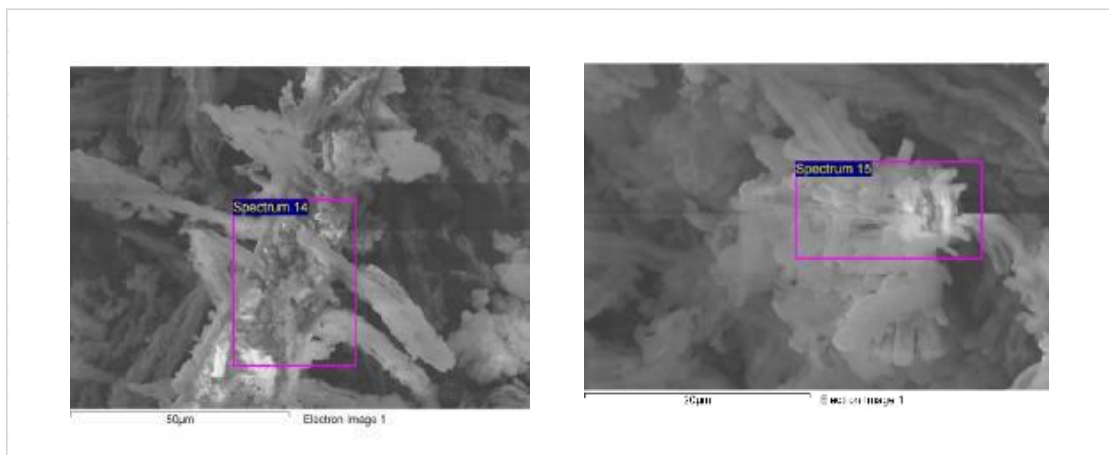


Figura 4.26. Catalizador CoMo/SBA-15 impregnado con Boro

#### 4.2.2. Fisorción de N<sub>2</sub> Método BET.

Se analizaron los catalizadores mediante Fisorción de Nitrógeno por el método BET, a fin de obtener sus propiedades texturales.

La figura 4.27 muestra los gráficos representativos de las isothermas de adsorción-desorción de los 5 catalizadores sintetizados en este trabajo. Como se aprecia, los 5 gráficos corresponden a Isothermas de tipo IV, las cuales son representativas de materiales mesoporosos, y a ciclos de histéresis tipo I, por las curvas de adsorción y desorción prácticamente verticales presentes en los gráficos, rasgo habitualmente observado en sólidos igualmente mesoporosos, con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

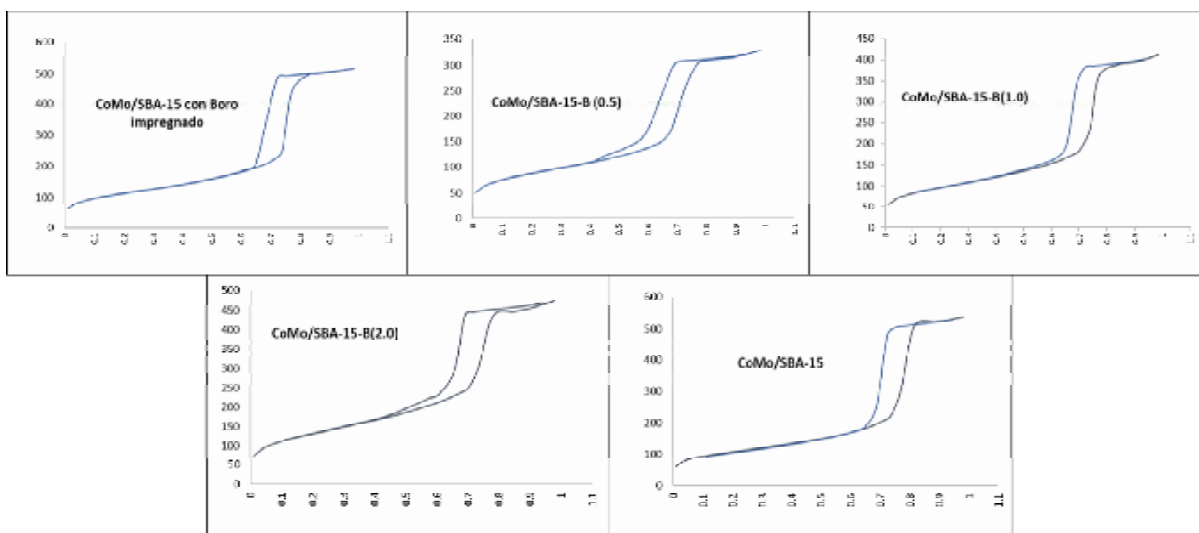


Figura 4.27 Isotermas de Adsorción-Desorción de Catalizadores

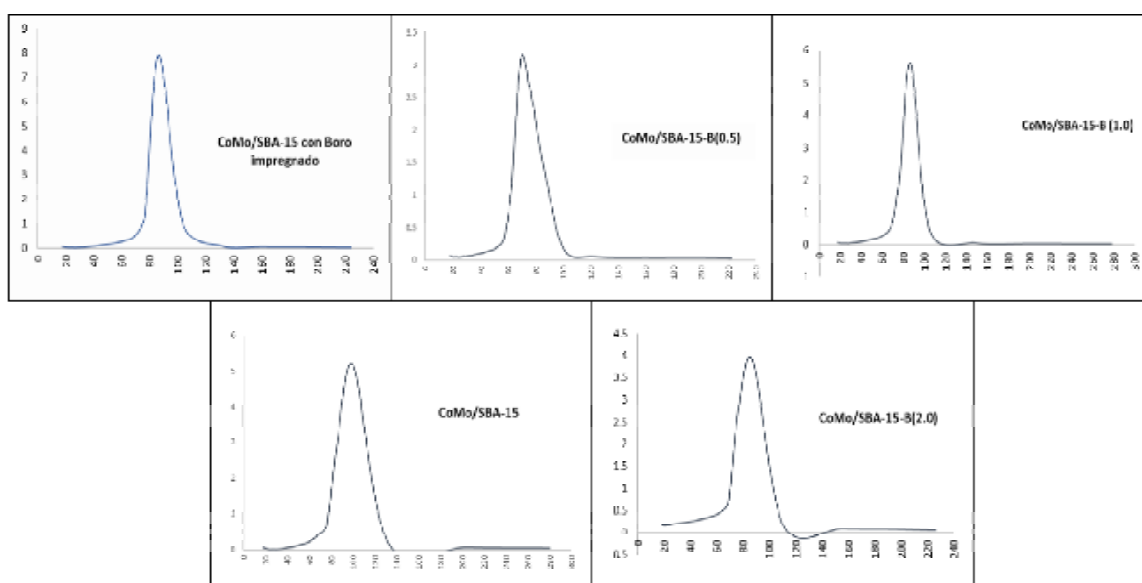


Figura 4.28. Distribución de Diámetro de Poro de Catalizadores

La figura 4.28 corresponde a los gráficos de la distribución de diámetro de poro de los 5 catalizadores. Aquí se aprecia que tal distribución es uniforme en todos los catalizadores.

Al tener una distribución de diámetro uniforme, podemos concluir que los poros del material tendrán el tamaño adecuado de manera equitativa en el punto en que se sitúen los reactantes al difundirse a través del sólido.

Tabla 4.6 Propiedades Texturales de Catalizadores

<b>Soporte</b>	<b>A<sub>s</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub> (Å)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
CoMo/SBA-15	387	84	0.82
CoMo/SBA-15-B (0.5)	314	63	0.50
CoMo/SBA-15-B (1.0)	349	71	0.62
CoMo/SBA-15-B (2.0)	476	60	0.72
CoMo/SBA-15-B impregnado con Boro	410	77	0.79

La tabla 4.6 muestra las propiedades texturales de los catalizadores obtenidas mediante el método BET. El catalizador soportado en el material SBA-15-B (1.0) particularmente, disminuyó en menor proporción su área específica a comparación del catalizador soportado en el sólido SBA-15-B (1.0), esto puede atribuirse, a que el soporte modificado con 1% en peso de boro, presenta las cuerdas características de la SBA-15 más cortas que las que se tienen en la SBA-15 pura y la modificada con 0.5% en peso de Boro, por lo que la distribución de los metales Co y Mo al impregnarse, permite un mayor aprovechamiento de la superficie, teniendo así menos pérdida de área específica. Esto se corrobora al observar que en el catalizador soportado en SBA-15-B (2.0), el área específica es mayor que en los catalizadores

soportados en los materiales modificados con cantidades inferiores de Boro, y en el soportado en SBA-15 pura.

En tanto, el catalizador que fue impregnado con Co y Mo utilizando Boro como agente quelante, es el que presenta mayor área específica, sin embargo, por lo observado en el análisis SEM, donde mediante las micrográficas se concluye que no hubo una distribución uniforme de los metales impregnados, estos resultados en cuanto a superficie, pueden atribuirse a que el Co y Mo se acumuló en puntos del área disponible del soporte, por lo cual, no se dispuso de la totalidad del área, siendo así que se cuenta con mayor área específica. Finalmente, en la figura 4.29, se presentan los gráficos donde se aprecian los resultados de las propiedades texturales de los 5 catalizadores.

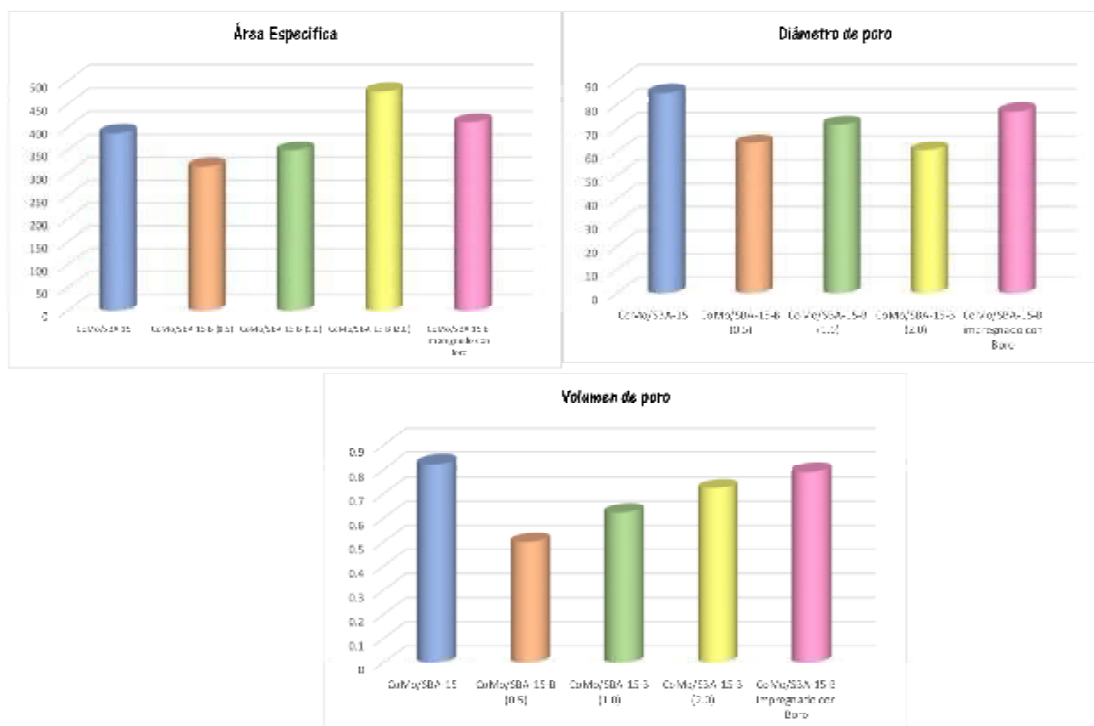


Figura 4.29. Área específica, Diámetro de poro y Volumen de poro de catalizadores

#### 4.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.

Con el fin de obtener información acerca de la coordinación de las especies de Co y Mo con los soportes modificados con Boro, fue llevado a cabo un análisis de reflectancia difusa. En el rango de los 200 a los 800 nm, se realizaron los espectros para los diferentes catalizadores CoMo.

En la figura 4.30, las bandas de absorción observadas a los 235nm y 294 nm, revelan la presencia de especies tetraédricas (Td) y octaédricas (oh) de molibdeno respectivamente <sup>[61]</sup>. Estas bandas de absorción son correspondientes a transferencia de carga de ligando a metal (ligand to metal charge transfer LMCT),  $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$  <sup>[62]</sup>. Las especies aisladas de molibdato en coordinación tetraédrica (Td), muestra una banda característica de absorción a los 235 nm, en tanto la señal de las especies en forma octaédrica de molibdeno (oh) se observan en la región más amplia de los 294 nm <sup>[62]</sup>.

Una banda ligera encontrada a los 585 nm, es característica del Cobalto soportado con simetría tetraédrica (Td), lo que indica la interacción entre el Co y el soporte <sup>[62]</sup>. No hay absorción de SBA-15, que es transparente en esta región del espectro UV-vis. Esta parte visible de los espectros que muestra la banda ancha entre los 450-650 nm, puede ser atribuida a transiciones d-d, este espectro es similar al del  $CoMoO_4$ , en el que los iones cobalto se colocan en una formación octaédrica (oh) <sup>[63]</sup>, por lo que puede concluirse que la mayoría de los cobaltos interactúan con el Mo para formar la fase  $CoMoO_4$ .

Con 0.5 de Boro adicionado en el soporte, se tiene un ligero incremento en las especies de Molibdeno que se encuentran en coordinación tetraédrica.

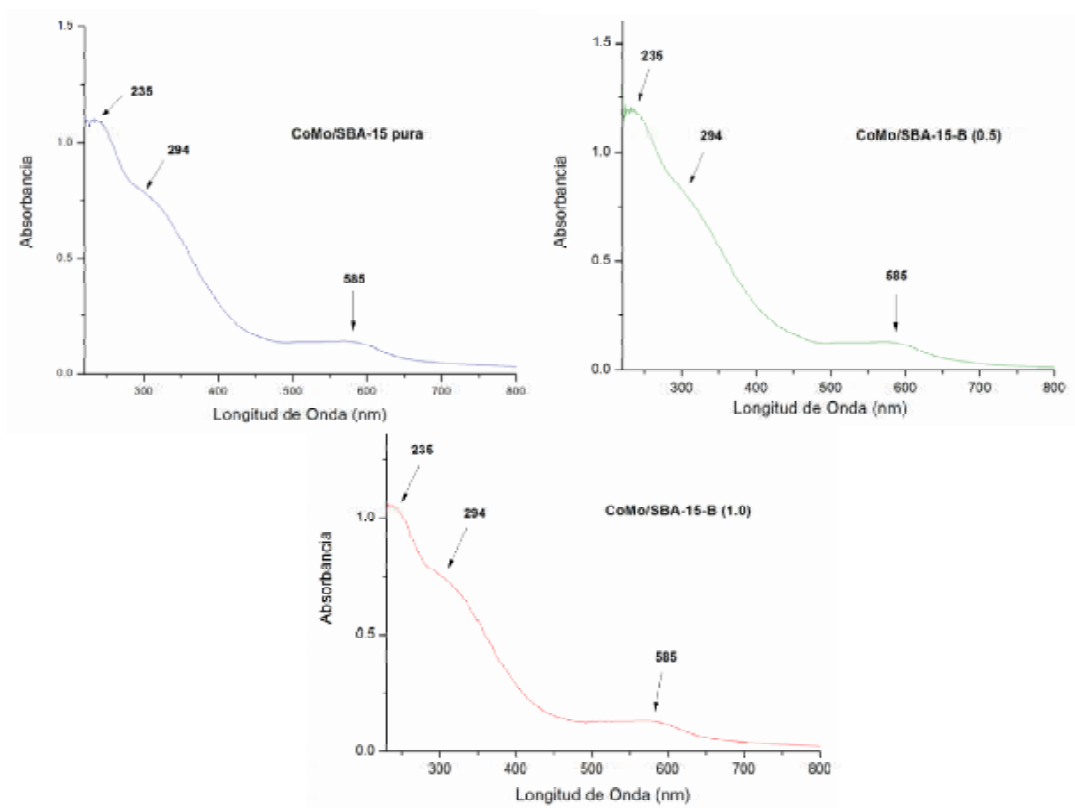


Figura 4.30. Espectros DRS (Uv-vis) de catalizadores CoMo soportada en SBA-15 pura y modificada con 0.5 y 1.0% en peso de Boro.

#### 4.2.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS).

La técnica XPS es apropiada para determinar los tipos de compuestos que se forman en los catalizadores, para lo cual debe determinar con precisión la posición y la forma de los picos principales de los elementos químicos presentes en el espectro. Se analizó con alta resolución los picos principales de Oxígeno 1s, Silicio 1s, Molibdeno 3d, Cobalto y Boro 1s.

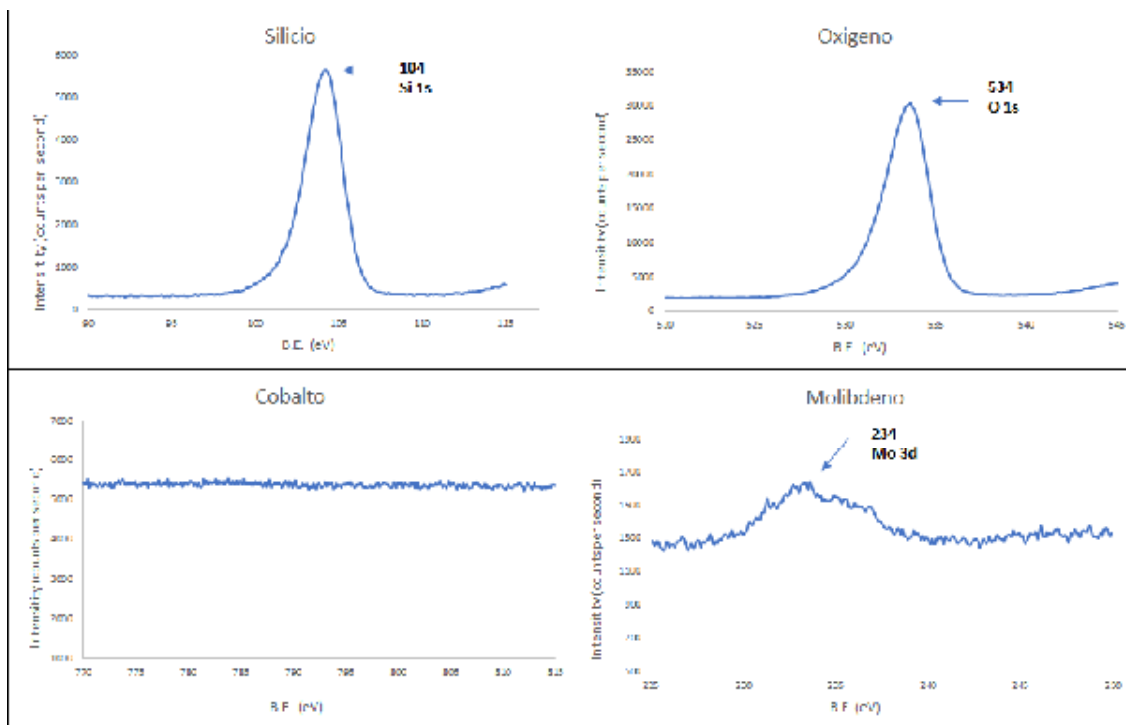


Figura 4.31. Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15 pura

En la figura 4.31 se presentan los espectros de cada compuesto integrante del catalizador CoMo/SBA-15. El pico a 104 eV es indicativo de Silicio 1s, y el pico a 534 eV de Oxígeno 1s [64]. La posición de ambos picos al aparecer en el mismo material corresponde a la formación del compuesto  $\text{SiO}_2$ .

En el espectro del análisis de molibdeno, el pico más intenso que aparece en 234 eV, corresponde a la formación del compuesto  $\text{MoO}_3$  y una cantidad pequeña de  $\text{CoMoO}_4$ . No se observó evidencia de la existencia de picos de Co, esto puede ser debido a que la cantidad de este elemento es menor que el límite de detección de la técnica XPS (0.5% at.) [64].

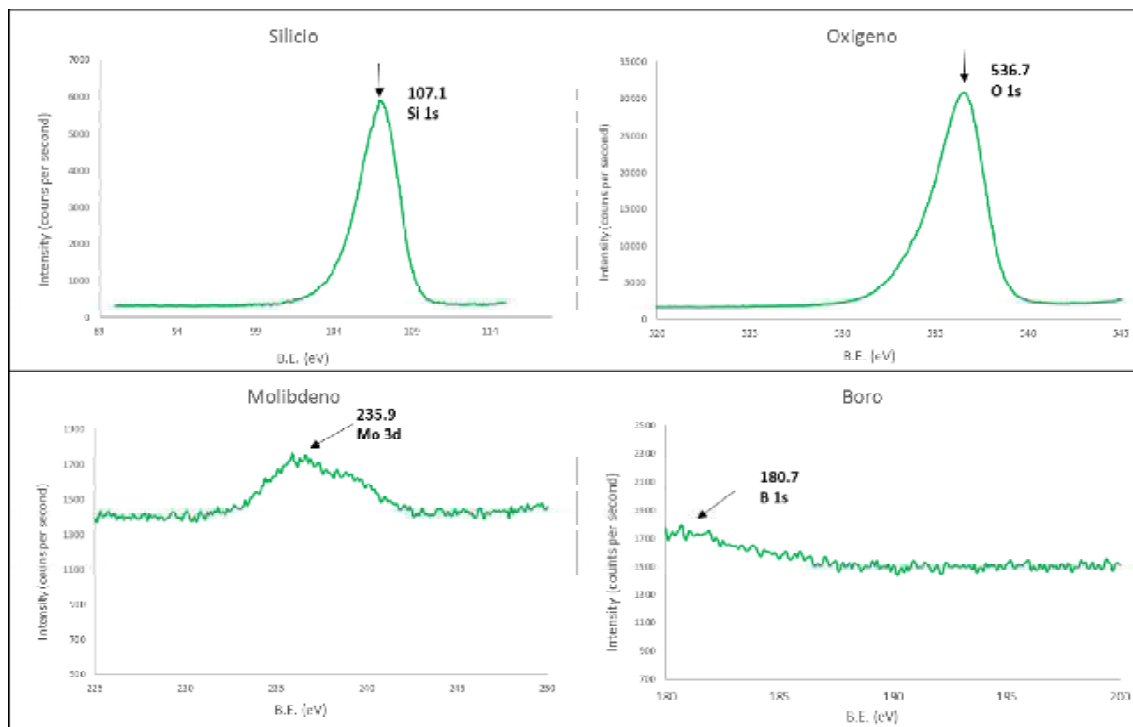


Figura 4.32. Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15-B (0.5)

La figura 4.32 presenta los espectros elementales del catalizador bimetalico CoMo soportado en SBA-15-B (0.5). Se identificó un pico a los 107.1 eV asociado a Silicio 1s y un pico a 536.7 eV, correspondiente a Oxígeno 1s. La banda encontrada a los 235.9 eV, se atribuye a Molibdeno 3d. La identificación de estos picos en los espectros, permiten concluir la existencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$  soportado en  $\text{SiO}_2$ , composición elemental de SBA-15 [64].



Se distingue un pico correspondiente al nivel Boro 1s a los 180.7 eV, el cual, debida la presencia de la banda de Oxígeno 1s a los 536.7 eV, puede ser atribuido a enlaces B-O o boroxol [65].

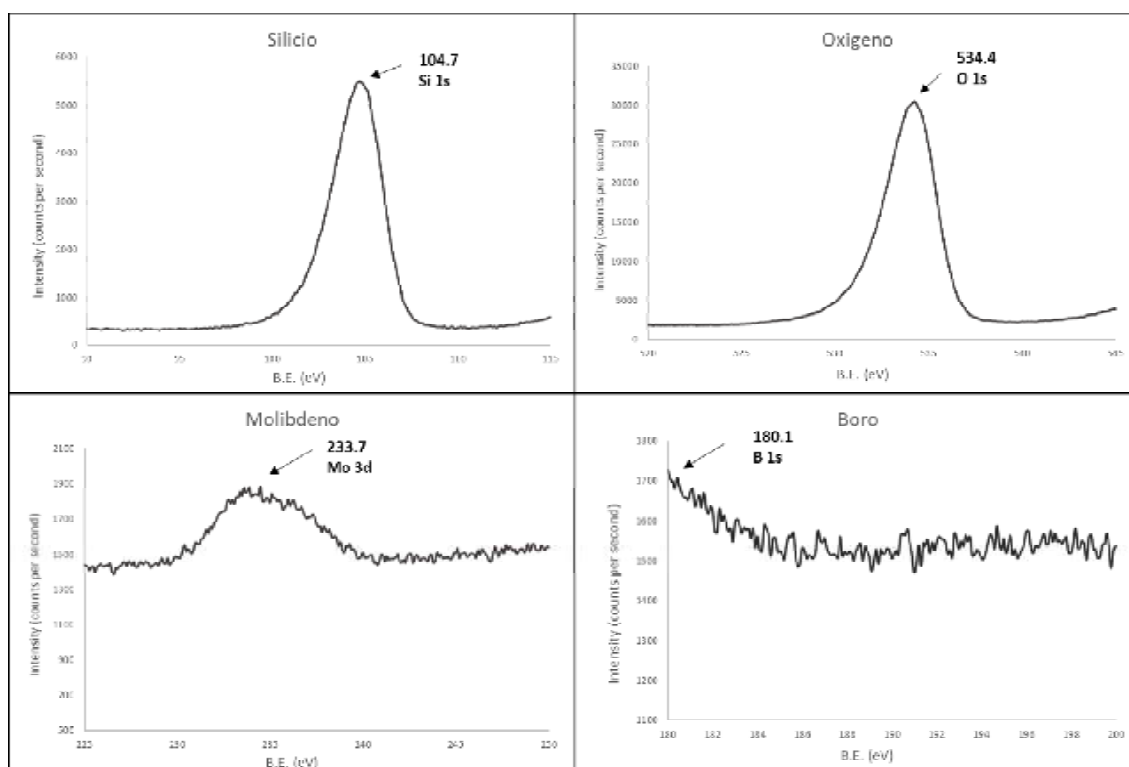


Figura 4.33. Espectros XPS de catalizador CoMo soportada en SBA-15-B (1.0)

En la figura 4.33 se observan los representativos del catalizador bimetálico CoMo soportado en SBA-15-B (1.0). El pico encontrado a los 104.7 eV se asocia a Silicio 1s y el pico a 534.4 eV, corresponde a Oxígeno 1s. La banda localizada a los 233.7 eV, es atribuida a Molibdeno 3d. Ambos picos corroboran la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$  soportado en  $\text{SiO}_2$  [64]. Nuevamente se encuentra el pico atribuido a Boro 1s a los 180.1 eV, que al encontrarse la banda de Oxígeno 1s a los 534.4 eV, se atribuye a enlaces B-O o boroxol [65].

## Capítulo 5

### Conclusiones

Catalizadores CoMo soportados en SBA-15 pura y modificada con tres diferentes cantidades de Boro se desarrollaron con éxito. El estudio de la morfología y estructura superficial de los soportes sintetizados, muestran que el soporte de referencia SBA-15 pura, presenta las propiedades típicas de éste material.

En el análisis de FTIR, se observaron las bandas características propias de los enlaces Si-O-Si y Si-O, en las regiones de los  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $959\text{ cm}^{-1}$  y  $807\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, siendo estos, los grupos funcionales constituyentes de la SBA-15, se concluye que se trata del soporte SBA-15, tanto el material puro como los funcionalizados con Boro.

Los valores obtenidos del material de referencia puro SBA-15, de área específica  $738.66\text{ m}^2/\text{g}$ , diámetro de poro  $48.80\text{ \AA}$ , y volumen de poro de  $0.90\text{ cm}^3/\text{g}$ . Se observa una disminución en el área específica del 9 al 18% en los soportes con tres diferentes contenidos de Boro, proporcionalmente a la adición de ésta especie en la matriz sílicea, por lo que se atribuye tal descenso al Boro.

Las isotermas de adsorción-desorción de los cuatro soportes, corresponden al tipo 4, indicativo de sólidos mesoporosos, con una histéresis tipo I, presente en los materiales con poros cilíndricos. La adición de Boro en la matriz de sílice no altera el orden y la forma de poros de los materiales. Se tiene una distribución de diámetro de poro uniforme en los cuatro soportes, tanto en el de referencia como en los funcionalizados con Boro.

El soporte SBA-15 presenta la estructura de cuerdas, claras y uniformes típica de éste sólido. En el soporte SBA-15-B (0.5) no se observa modificación en la morfología del material, sin embargo, en el soporte SBA-15-B (1.0), hay un acortamiento de las cuerdas, conservando la forma cilíndrica y ordenada. En tanto que el soporte SBA-15-B (2.0), se ve transformado en una forma evidente, con cuerdas muy pequeñas a comparación de las observadas en el soporte

de referencia, observándose esferas en algunos puntos de las áreas analizadas. Esto debido a la interacción de los grupos Boroxol con los grupos silanol, interactuando de forma que, en cantidades elevadas de boro, puede formar sólidos con apariencia de aglomerados o polimerización en la estructura silícea. Un acortamiento de las cuerdas resulta benéfico al momento del transporte de materia durante reacción, ya que, la longitud de las cuerdas de la SBA-15 ocasiona taponamiento al momento de la transferencia de masa.

Los soportes SBA-15 y SBA-15-B (1.0), presentaron sitios Lewis, siendo su acidez media-baja, estos sitios desaparecen a las temperaturas de 200 a 300°C. En el soporte SBA-15-B (0.5), los sitios Lewis se conservan a las 4 diferentes temperaturas desde los 50 hasta los 300°C, por lo que se concluye que la incorporación de Boro en esta proporción, conservar los sitios ácidos a altas temperaturas. En los espectros IR de los soportes modificados, se identificaron bandas en la región de los 1400  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a grupos Boroxol, confirmando que el Boro está presente en los soportes interactuando en la matriz silícea. El soporte SBA-15-B (0.5), es el que presenta la acidez más alta de 1220  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 50°C, 514  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 100 °C, 354  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 200°C y 195  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 300°C, en comparación con el material de referencia que presento una acidez total de 854  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 50°C y 254  $\mu\text{mol pyr/gr}$  a 100°C, sin acidez presente a 200 y 300°C.

Los cuatros soportes presentan los picos característicos de la SBA-15. Estos picos se presentan en los planos ( 1 0 0 ), ( 1 1 0 ) y ( 2 0 0 ), con la misma intensidad en los soportes SBA-15, SBA-15-B (0.5) y SBA-15-B (1.0), variando en el soporte SBA-15-B (2.0), debido a la incorporación del Boro en una cantidad mayor. Los soportes SBA-15 modificados con 0.5 y 1.0% en peso de Boro, presentan una disminución en las distancias interplanares en los tres planos ( 1 0 0 ), ( 1 1 0 ) y ( 2 0 0 ) en promedio de 0.2 nm.

El espesor de pared aumenta en los soportes en proporción a la cantidad de Boro adicionada.

Los espectros DRS prueban la presencia de las especies de Co con simetría (Td), y Mo con simetrías Td y oh en los catalizadores bimetalicos. Los espectros XPS corroboran la

composición elemental de los catalizadores, observándose las bandas que identifican los compuestos  $\text{MoO}_3$ , B-O y  $\text{SiO}_2$ .

## Capítulo 6

### Bibliografía

- [1] Strahler A. "Geología Física". Ed. Omega. 1 (1992) 19-24.
- [2] Pecoraro T. A. y Chianelli R. R. "Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. Journal of Catalysis". 67 (1981) 430.
- [3] Niveles Permitidos de Azufre en combustibles mexicanos. [www.ref.pemex.com/octanaje/o66/o.htm](http://www.ref.pemex.com/octanaje/o66/o.htm). Última fecha de consulta 10-octubre-2015.
- [4] Ramírez J., Castillo P., Cedeño L., Cuevas R., Castillo M., Palacios J.M., López A. "Effect of Boron Addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". Applied Catalysis. A. 132 (1995) 317-334.
- [5] Dumeignil F., Sato K., Imamura M., Matsubayashi N., Payen E., Shimada H. "Characterization and Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Boron-doped sol-gel Alumina". Applied Catalysis. A. 315 (2006) 18-28.
- [6] Chianelli, R. y Pecoraro, T. Hydrodesulfurization catalysis by transition metal. Advances in catalysis, 40 (1994) 1426.
- [7] Duayne, W., Isoda, T. y Mochida, I. "Present state of the past and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulphur compounds". Advances in catalysis. 42 (1998) 345-348.
- [8] Pérez, Z. "Preparación de catalizadores metálicos soportados. Centro de Petróleo y Petroquímica. UCV. Curso Metropolitano de Catálisis Metálica. 1 (1997) 18.
- [9] Luis, M.; Rives, A.; Hubaut, R.; Enbaid, B.; González, J. y Scott, C. "Study in surface science and catalyst". 1er Taller Venezolano de Hidroprocesamiento de Crudos y Destilados. 1 (2000) 45-54.
- [10] Magarelli, M.; Rodríguez, P. y Scott, C. "Síntesis y caracterización de sulfuros ternarios. 1er Taller Venezolano de Hidroprocesamiento de Crudos y Destilados. 1 (2000) 37-43
- [11] Betancourt, F. "Síntesis y caracterización de sulfuros de metales de transición como catalizadores en reacciones de hidroconversión". Tesis de Ph. Sc. en Química. IVIC, Caracas, Venezuela. 1 (1997) 254

- [12] Startsev, A. "The mechanism of HDS catalysis". *Catalysis Review Science*, 37 (1995) 3-27.
- [13] Szegedi, A.; Mavrodinova, V.; Popota, M. y Minchev, C. "Nickel-containing MCM-41 materials, influence of the preparation procedures on the catalytic activity in toluene hydrogenation". *Catalysis Letter*, 87 (1996) 405-402.
- [14] Takechi, K. "Local structure analysis of Mo, Co in Co-Mo catalysts supported on mesoporous materials". *American Chemical Society*. 4 (1999) 125-131.
- [15] Marín-Astorga, N.; Pecchi, G.; Pinnavaia, T.; Alvez-Manoli, G. y Reyes, P. "Mesoporous silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes". *Journal of Molecular Catalysis*. 4 (2006) 1231-1240.
- [16] Yamaguchi, A.; Hayashi, T. y Iwaoka, K. "XAFS study on the active sites for NO + CO reaction over palladium catalysts supported on Mesoporous silica". *Tokyo University of Science*. 5 (2002) 113-115.
- [17] Chen, J. "Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: Preparation, characterization and reactivities". *Chemical Review*, 96 (1996) 1498-1511.
- [18] Gates, B.; Katzer, J. y Schuit, G. *Chemistry of catalytic processes*. McGraw Hill, New York. 1979.
- [19] Gonzales, C. y Posada, D. "Efecto del hierro como promotor en los catalizadores derivados de complejos tipo tiomolibdatos para procesos de hidrodesulfuración. Tesis de pregrado. Unexpo. Venezuela. 1 (1999) 113pp.
- [20] Steiner, P. "Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts". Certificate of postgraduate studies, Ph. Sc. Department of Chemical Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Noruega. 1 (2002) 180pp.
- [21] Ertl y col. *Topsøe y col.* 1 (1996) 9pp
- [22] Nikulshin Pecoraro & Chianelli. 1 (2014) 11pp.
- [23] Polshettiwar V., Varma V. "The home of cutting-edge research on the development of alternative sustainable technologies". *Green Chemistry*. 12 (2010) 743.
- [24] Taguchi A., Schüth A. "Microporous and Mesoporous Materials". *Applied Catalysis A*. 77 (2005) 1-45.

- [25] Blanco, J. y Linares, R. 1976. *Catalisis: Fundamentos y aplicación industrial*. Editorial Trillas, México. 11. Barbosa, L. 1993.
- [26] Ravelo, R. "Síntesis y caracterización de nitruros máxicos y soportados con interés catalítico en HDS". Tesis de Licenciatura en Química. Universidad de Carabobo, Carabobo. (2000) 176pp.
- [27] Monnier, A.; Schuth, F.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R.; Stucky, G.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M., y Chmelka, B. 1993. "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate macrostructures". *Science*. 9 (2001) 1299.
- [28] Droguett, S. "Elementos de catálisis heterogénea". Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington. (1983).
- [29] Zambrano, F. "Catálisis *heterogénea*: Fundamentos y aplicaciones. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Agregado. Departamento de Ciencias, Universidad de Oriente, Barcelona. (1998).
- [30] Turbay, C. "Caracterización fisicoquímica y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en la hidrosulfuración de tiofeno". Trabajo de Postgrado (M.Sc) en Química. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas. 1 (2009) 52.
- [31] Bhaduri, D. y Mukesh, D. "Homogeneous Catalysis, Mechanism and Industrial Applications". Wiley Interscience. Alemania. 5 (2000) 112.
- [32] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G., J. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures". *Journal of Materials Chemistry*. 279 (1998) 5-48.
- [33] Van Grieken R., Calleja G., Stucky G., Melero J., García R., Iglesias J. "Supercritical Fluid of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the porous structure". *Langmuir*. 19 (2003) 3966-3973.
- [34] Sainz-Pardo J. Tesis Doctoral "Incorporación de Titanio y Molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas ". Universidad Rey Juan Carlos (2007) 50-51.

- [35] Macquarrie D., Fairfield S. "The Heck reaction at a silica surface, functionalization of simple organomodified silicas". *Journal of Materials Chemistry*. 7 (1997) 2201-2204.
- [36] Shepard D., Zhou W., Maschmeyer T., Matters J., Roper C., Parsons S., Johnson B., Duer M. "Site-Directed surface derivatization of MCM-41: Use of High resolution Transmission Electron Microscopy and Molecular Recognition for Determining the position of functionality within Mesoporous Materials". *Angewandte Chemie International Edition*. [37] (1998) 2719-2723.
- [37] Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G. "Surface Structure and Acidity of Alumina-Boria Catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A*. 2 (1995) 171-177.
- [38] Venecia A., Raimondi F., La Parola V., Deganello G. "Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of CoMo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate". *Journal of Catalysis*. 2 (2000) 393-400.
- [39] Propiedades de elementos químicos. [www.elementos.org.es](http://www.elementos.org.es). Última fecha de consulta 10-octubre-2015.
- [40] Gezer G. Thesis to the degree of Master of Science in Chemistry "Surface functionalization of SBA-15 particles for celecoxib delivery". School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University Chemistry Department. (2013) 4-47.
- [41] Dubois J, Fujieda S. "Effects of boron in Co-Mo/B-A1203 hydrotreatment catalysts". *Catalysis Today* 29 (1996) 191-195.
- [42] Torres-Mancera P., Ramírez J., Gutiérrez-Alejandro A., Cuevas R. "Modificación de catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante adición de boro y evaluación de su actividad en HDS de 4,6-DMDBT Y DBT". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5 (2006) 219-226.
- [43] Parks, G., Pease M., Burns A., Layman W., Bussell K., Wang M., Hanson W., Rodríguez J. "Characterization and hydrodesulfurization properties of catalysts derived from amorphous metal-boron materials". *Journal of Catalysis*. 246 (2007) 277-292.
- [44] Nava R, Ortega R., Alonso G., Ornelas C., Pawelec B., Fierro J. "CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization". *Catalysis Today* 127 (2007) 70-84.
- [45] Grieken R., Escola J. M., Moreno J., Rodríguez R. "Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization". *Chemical Engineering Journal*. 155 (2009) 442-450.



- [46] Zhao P., Sheng-Fu S., Ni W., Qian M., Hui L., Heng-Yue L. "Effect of Boron Promoter on the Structure and Hydrodesulfurization Activity of NiP/SBA-15 Catalysts". *Journal of Chemical Physics*. 27 (2011) 1737-1742.
- [47] Valencia D., Klimova T. "Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization". *Catalysis Today* 166 (2011) 91–101.
- [48] Ranoux A., Djanashvili K, Arends I., Hanefeld U. "B-TUD-1: a versatile mesoporous catalyst". *RSC Advances* 3 (2013) 21524.
- [49] Solís-Casados D., Alarcón L., Klimova T., Aguilar J., Rodríguez E., Cecilia J., Morales C. "Catalytic performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization". *Catalysis Today* 271 (2015) 35-44.
- [50] Smith J.M. "Ingeniería de la Cinética Química". *CECSA*. 1 (1998) 351-362
- [51] Vazquez T., López R., Bokhimi A., Morales O. "X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium". *Journal of Solid State Chemistry*. 128 (1997) 161-168.
- [52] Ciesla U., Schüth F. *Ordered Mesoporous Materials*. "Microporous and Mesoporous Materials". 27 (1999) 131-149.
- [53] Denney R., Sinclair R. "UV-Vis Spectroscopy". *ACOL*. 1 (1993) 23-26.
- [54] Chung S., Leugers M. "Surface Chemistry of magnesium oxide-supported molybdenum oxide: an in situ Raman spectroscopy study". *Journal of Physical Chemistry*. 96 (1992) 10358-10365.
- [55] Ling P., Stephen Ling S., Wang P., Sridhar R. "Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials". *Biotechnology Advances*. 32 (2014) 711–726
- [56] Moulijn, J; Kapteijn, F; Mul, G. (2005). *Heterogeneous catalyst for chemical engineers*. DelftChemTech Section R&CE. Holland.
- [57] Ryczkowski, J. (2001). *IR Spectroscopy in catalyst*. *Catal. Today*. 68 (2001) 23.
- [58] Vesna K. "Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en hidrogenación de Crotonaldehído". *Universidad de Catambria, Brazil*. 1 (2005) 1-233.
- [59] Tamayo A., Pérez-Villar S., Rubio F., Rodríguez M.A., Rubio J., Oteo J.L. "Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O mediante

espectroscopias IR y Raman”. Boletín de la sociedad española de artículo cerámica y vidrio. 48 (2009) 237-243.

[60] Vilarrasa-García E., Cecilia J.A., Cavalcante L., Jiménez-Jiménez J., Azevedo D., Rodríguez-Castellón R. “Adsorción de CO<sub>2</sub> y separación CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en SBA-15 de poro expandido modificada con Ti y funcionalizada con APTES”. *Materiales en Adsorción y Catálisis*. 7 (2014) 709-760.

[61] Solís-Casados D.A., Escobar-Alarcón L, Klimova T., Escobar-Aguilar J., Rodríguez-Castellón E., Morales-Ramírez C. “Catalytic performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization”. *Catalysis today*, 271 (2016) 35-44.

[62] Mendoza-Nieto J.A., Vera-Vallejo O., Escobar-Alarcón L., Solís-Casados D., Klimova T. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep Hydrodesulfurization”. *Fuel* 110 (2013) 268.

[63] Nava R., Ortega R.A., Alonso G., Ornelas C., Pawelec B., Fierro J.L.G. “CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization”. *Catalysis Today*, 127 (2007) 70–84.

[64] Bartolo P., Rangel R. "Análisis de superficies y actividad catalítica de catalizadores de Ni, Co, Ru/WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (2014) 143-146

[65] Essafti A. "Efecto de la temperatura de deposición en las características estructurales y ópticas de películas delgadas de nitruro de boro obtenidas por CVD". *Sociedad española de cerámica y vidrio*, 46 (2007) 127-130.

## Apéndice A

### Fisorción de N<sub>2</sub>

Este análisis consiste en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido.

La cantidad de gas adsorbido ( $n_a$ ), por unidad de masa ( $m_s$ ) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio ( $P$ ), de la temperatura ( $T$ ) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas ( $P/P_0$ ), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante ( $T$ ):

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad \text{Ec. A1}$$

Esta ecuación representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. De acuerdo a la clasificación IUPAC, se pueden presentar 6 tipos de isotermas dependiendo de la textura porosa de los sólidos.

- **La isoterma tipo I** es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y

una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

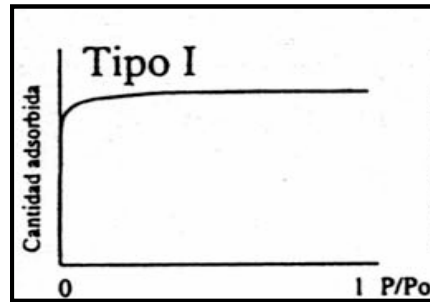


Figura A1. Isotherma de tipo I

- **La isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos

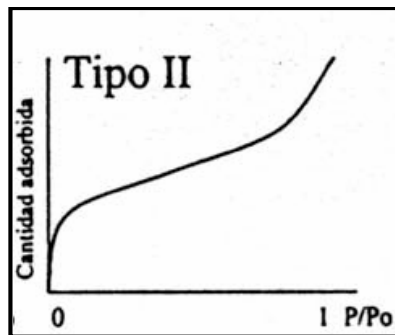


Figura A2. Isotherma de tipo II

- **La isoterma tipo III.** Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil en sólidos porosos, por lo que no se

forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. Es un tipo muy poco frecuente

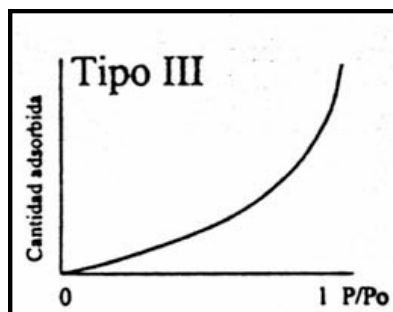


Figura A3. Isotherma de tipo III

- **La isoterma tipo IV.** Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en sólidos mesoporos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

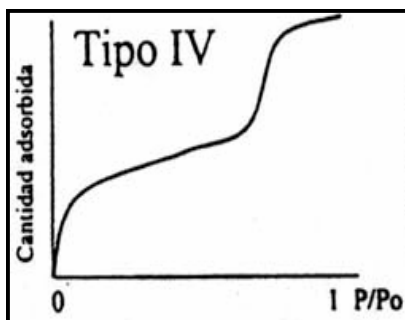


Figura A4. Isotherma de tipo IV

- **Isotherma Tipo V.** La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso. Son poco comunes y las de más difícil interpretación

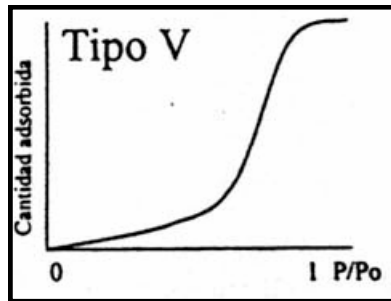


Figura A5. Isotherma de tipo V

- **La isoterma tipo VI.** Es poco frecuente, representativa de sólidos ultramicroporosos. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no tan porosa muy uniforme. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

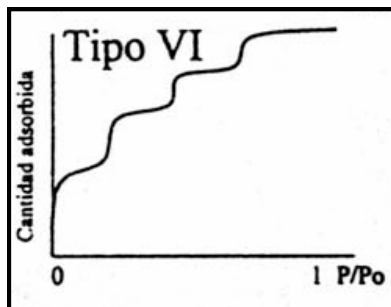
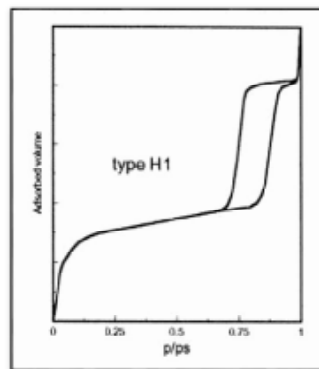


Figura A6. Isotherma de tipo VI

El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular. Se puede observar un capilar con diámetro variable, la condensación capilar comenzará por la zona de menor diámetro, es decir, por la garganta del poro.

En los isothermas de adsorción física generalmente se encuentra el fenómeno de histéresis, cuando las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes rutas, las cuales en algunos casos se presentan a presiones muy bajas. De acuerdo a la clasificación IUPAC, existen cuatro tipos de histéresis.

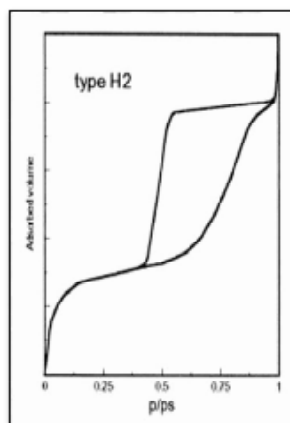
- **Histéresis tipo 1.** Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.



**Figura A7.** Histéresis tipo I

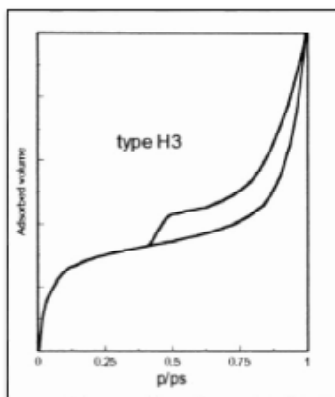
- **Histéresis tipo 2.** Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida, como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis

corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.



**Figura A8.** Histéresis tipo II

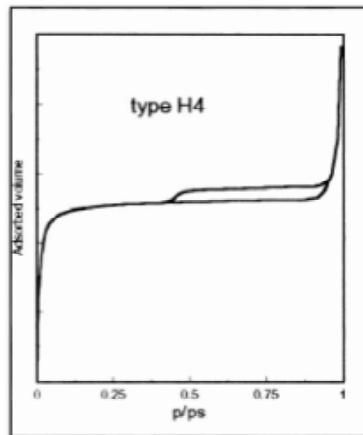
- **Histéresis tipo 3.** Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.



**Figura A9.** Histéresis tipo III



- **Histéresis tipo 4.** Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.



**Figura A10.** Histéresis tipo IV

## Apéndice B

### Cálculos de Síntesis e impregnación.

Las ecuaciones para la impregnación de los soportes son las siguientes.

**Tabla B1.** Pesos moleculares de compuestos precursores de SBA-15 Y SBA-15-B(x)

Compuesto	Peso Molecular g/gmol
Pluronic 123 (Poli óxido de etileno - poli óxido de propileno – poli óxido de etileno)	5838.00
TEOS (Tetraetil Ortosilicato)	208.33
Agua desionizada (H <sub>2</sub> O)	18.00
Ácido clorhídrico (HCl)	36.46
Boro (B)	10.81

**Tabla B2.** Densidades de compuestos precursores de SBA-15 Y SBA-15-B(x)

Compuesto	Densidad (g/ml)
TEOS (Tetraetil Ortosilicato)	0.933
Agua desionizada (H <sub>2</sub> O)	1.00
Ácido clorhídrico (HCl)	1.18

**Tabla B3.** Ecuaciones para la síntesis de los soportes SBA-15 y SBA-15-B (x)

<b>Ecuaciones para síntesis de SBA-15 Base molar Si: 0.041 mol</b>
$gr P123 = (P.M.P123)(Moles P123)$ Ec. B1
$ml H_2O = \frac{(P.M.H_2O)(Moles H_2O)}{\rho_{H_2O}}$ Ec. B2
$ml TEOS = \frac{(P.M.TEOS)(Moles TEOS)}{\rho_{TEOS}}$ Ec. B3
$ml HCl = \frac{(P.M.HCl)(Moles HCl)}{\rho_{HCl}}$ Ec. B4
$gr H_3BO_3 = (P.M.H_3BO_3)(Moles H_3BO_3)$ Ec. B5

Las ecuaciones para la impregnación de las sales precursoras de Cobalto,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Nitrato de Cobalto Hexahidratado) y Molibdeno  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  (Hexamolibdato de Amonio) en los soportes son las siguientes.

**Tabla B4.** Pesos moleculares de compuestos precursoros para la impregnación de catalizadores bimetalicos

<b>Compuesto</b>	<b>Peso Molecular (g/gmol)</b>
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.04
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	1163.80
Mo	95.94
Co	58.93

**Tabla B5.** Ecuaciones para la impregnación de catalizadores bimetalicos

<b>Ecuaciones para la impregnación de catalizadores bimetalicos CoMo (CoO: 3% peso y MoO<sub>3</sub>: 12% peso) en 1 gr de soporte</b>	
$gr\ Co = 0.03 * \frac{(P.M.\ Co)}{P.M\ CoO}$	Ec. B4
$gr\ Co(NO_3)2.6H_2O = gr\ Co * \frac{(P.M.\ Co(NO_3)2.6H_2O)}{P.M.Co}$	Ec. B5
$gr\ Mo = 0.12 * \frac{(P.M.\ Mo)}{P.M\ MoO_3}$	Ec. B6
$gr\ (NH_4)_6Mo_7O_{24} = gr\ Mo * \frac{(P.M.(NH_4)_6Mo_7O_{24})}{P.M.Mo}$	Ec. B7