



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**Facultad de Ciencias Químicas y Centro de Química–Instituto
de Ciencias**

Posgrado en Ciencias Químicas

**“Síntesis y caracterización de catalizadores dopados en sílice
mesoporosa y su aplicación en la obtención de H₂
a partir de la descomposición de H₂S.”**

Tesis presentada para obtener el grado de:
**Doctorado en Ciencias Químicas en el área de
Fisicoquímica**

PRESENTA:

M. C. ERIC AGUILAR GARCÍA

Asesor de tesis:

Dra. María Ana Pérez Cruz

Co-asesor de tesis:

Dra. María Verónica del Rosario Hernández Huesca



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Hernani Tiago Yee Madeira, Dr. Geolar Fetter, Dra. María Griselda Corro Hernández, Dr. Efraín Rubio Rosas y la Dra. Miriam Sarai Cruz Leal, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **"Síntesis y caracterización de catalizadores dopados en sílice mesoporosa y su aplicación en la obtención de H₂ a partir de la descomposición de H₂S"**, que presenta el alumno M.C. Eric Aguilar García para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los siete días del mes de junio del año dos mil veintidós.

ATENTAMENTE



Dr. Hernani Tiago Yee Madeira



Dr. Geolar Fetter



Dra. María Griselda Corro Hernández



Dr. Efraín Rubio Rosas



Dra. Miriam Sarai Cruz Leal

En la memoria de mi abuelo el Sr. Agustín García Sánchez

Dedicatorias

A Gaby quien me ha apoyado incondicionalmente a lo largo de todo este camino y ha estado conmigo en las buenas y en las malas, por todo muchas gracias.

A mi madre que siempre está pendiente de mí, demostrando ese amor que sólo una madre le puede brindar sus hijos.

A mis abuelos Agustín y Aurea que son como un padre y una madre, que siempre estuvieron pendiente mí.

A mis hermanas Noelia y Rebeca, sobrinos, tíos y primos, por el apoyo y los ánimos para seguir adelante.

A todos mis amigas y amigos por su amistad, algunos aún cerca y otros lejos en distancia, pero cerca en mi mente.

Agradecimientos

A la **Dra. María Ana Pérez Cruz** por todo el apoyo brindado durante todo el desarrollo de este proyecto de tesis, por estar siempre al pendiente y dedicarle mucho tiempo para que este trabajo saliera adelante.

A la **Dra. María Verónica del Rosario Hernández Huesca**, por su apoyo otorgado para poder terminar este proyecto, de todas las revisiones y correcciones, así como su tiempo para concluir satisfactoriamente.

A la comisión revisora: **Dra. María Griselda Corro Hernández, Dra. Miriam Saraí Cruz Leal, Dr. Hernani Yee Madeira, Dr. Geolar Fetter y Dr. Efrain Rubio Rosas**, por su tiempo para revisar este trabajo, así como todas las observaciones y correcciones para la mejora de este.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, **Mayra Sánchez Cruz, Ayesha Margarita Courrech Arias, Antonio Benavides Paredes, Elizabeth Martínez y Gabriela Vidal García**, por su amistad y apoyo.

Al Posgrado en Ciencias Químicas – BUAP.

Al Laboratorio de Adsorción y Catálisis de la Facultad de Ciencias Químicas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada No. 480934.

A la **Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrados (VIEP-BUAP)** por el apoyo al proyecto de investigación No. 00241.

1. Synthesis of Fe Catalysts Doped in SBA-15 by EISA Method: Characterization and Catalytic Studies in 2-Propanol Decomposition.

Journal: Kinetics and Catalysis – Editorial: Springer

ISSN 0023-1584, Kinetics and Catalysis, 2021, Vol. 62, Suppl. 1, pp. S38–S47. © Pleiades Publishing, Ltd., 2021.

Synthesis of Fe Catalysts Doped in SBA-15 by EISA Method: Characterization and Catalytic Studies in 2-Propanol Decomposition

E. Aguilar García^a, M. Sánchez Cruz^a, H. Yee Madeira^b,
R. Hernández Huesca^a, and M. A. Pérez Cruz^{a, *}

^a Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue, 72570 Mexico

^b Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Col. San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, 07738 Mexico

*e-mail: maria.perezc@correo.buap.mx

Received June 23, 2021; revised November 23, 2021; accepted January 13, 2022

Abstract—A series of Fe catalysts doped in SBA-15 was synthesized in one step by the EISA method at room temperature and without inorganic acids. Every catalyst was characterized by XRD, N₂ adsorption, SEM–EDS, FTIR and UV–Vis Diffuse Reflectance, and their catalytic activity was evaluated by performing a 2-propanol decomposition reaction. The ordered mesoporous structure was confirmed for SBA-15 silica by XRD and N₂ adsorption studies. Even though the pore order was reduced through the incorporation of Fe into the silica framework, the mesostructured characteristics were maintained. In addition, the morphology of these catalysts prepared by this method was revealed, and the amount of Fe added to the catalysts was maintained at the end of the synthesis with only small losses. Isolated Fe³⁺ species in a tetrahedral location were identified by UV–Vis DR into the framework and extra-framework, respectively. This Fe³⁺ species generated strong acidic sites, whose acidity increased due to the addition of Fe, producing a high conversion and selectivity of propene greater than 99% for all the catalysts. The relation between the amount of Fe, the coordination of Fe species, the creation of acidic sites in the catalysts, and their effect on 2-propanol decomposition was analyzed based on the information obtained in this work.

Keywords: Fe–SBA-15 catalysts, EISA, 2-propanol decomposition

DOI: 10.1134/S0023158421080036

INTRODUCTION

Silica (SiO₂) type SBA-15 has been used as a catalytic phase support to obtain catalyst-support systems with excellent physicochemical properties. The characteristics of this material, such as a high superficial area, thick walls (generating mechanical and thermal stability), and narrow pore distributions at approximately 2–40 nm, allow compounds of different sizes to flow easily in and out of its porosity [1].

However, SBA-15 is a neutral material, i.e., its catalytic activity is null. Thus, it is necessary to modify its framework through post-synthesis or direct synthesis

processes. On the one hand, it is possible to introduce active sites of different nature by post synthesis procedures. First, SBA-15 is obtained, and then phases of different types of metallic ions or functional groups are dispersed on the surface of the silica exploiting the high density of silanol groups [2, 3]. On the other hand, in the direct synthesis procedure, also called doped synthesis, ion metals are inserted in the framework during silica formation, so the catalyst is obtained directly in one single step [4].

In post-synthesis methods, if metallic phases are not well-dispersed, big agglomerations may be formed, causing a pore blockage and limiting the active catalytic surface. Another disadvantage is that two synthesis processes are necessary to create two calcination stages that require high-energy consumption, the first process refers to the formation of the support material, and the second one refers to the incorporation of metallic ions. In comparison to the post-synthesis method, the direct synthesis process requires the incorporation of metallic ions that can cause distortion of the mesoporous structure, which is reflected on a wide distribution of pore sizes and a

Abbreviations: EISA, evaporation-induced self-assembly; XRD, X-ray diffraction; SEM–EDS, scanning electron microscopy–energy-dispersive spectroscopy; FTIR, Fourier-transformed infrared spectroscopy; TEOS, tetraethyl orthosilicate; SAXS, small-angle X-ray powder diffraction; WAXS, wide-angle X-ray powder diffraction; AAS, atomic absorption spectroscopy; S_{BET}, specific surface area; BET, Brunauer–Emmett–Teller method; D_p, diameter pore; V_p, total volume pore; BJH, Barrett–Joyner–Halenda method; LEI, lower secondary electron; TPD-NH₃, temperature-programmed desorption analysis of ammonia; RF, response factor; CA, corrected areas.

2. Síntesis y Caracterización de SBA-15 dopada con Al por Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación.

Revista: Coloquio de Investigación Multidisciplinaria, Latindex y OpenAire.

Coloquio de Investigación Multidisciplinaria 2019
Journal CIM Vol. 7, Núm. 1

ISSN 2007-8102

Síntesis y caracterización de SBA-15 dopada con Al por Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación

E. Aguilar García¹, M. A. Pérez Cruz¹, R. Hernández Huesca¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio, San Manuel, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

*eric.aguilargarcia@gmail.com.mx

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

Se sintetizó sílice tipo SBA-15 pura y dopada con Al por el método de Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación (EISA). La sílice mostró un alto grado de ordenamiento hexagonal de poros como se demostró por el análisis de difracción de rayos X bajo ángulo y el Al quedó dentro de la estructura de la sílice y/o altamente disperso, además, se obtuvo una morfología diferente a la obtenida por el método hidrotérmico. Por otro lado, por el análisis por FTIR se observaron las vibraciones de los grupos Si-O-Al que demuestran la incorporación del Al, mientras que por UV-Vis Reflectancia Difusa se observaron bandas atribuidas a Al tetra y hexa-coordinado en la red estructural de la sílice lo que comprueba que el dopado por este método fue efectivo. La actividad catalítica se evaluó con la reacción de conversión de 2-propanol, donde el Al genera sitios ácidos de gran fuerza obteniendo conversiones de propano superiores al 99%, con estos resultados los catalizadores estudiados pueden ser aplicados para otras reacciones en condiciones ácidas.

Palabras clave: SBA-15, EISA, Catalisis Ácida, 2-Propanol

Abstract

SBA-15 silica pure and doped with Al was synthesized by Evaporation Induced Self Assembly (EISA) method. The silica showed highly ordered mesopores in small angle X-ray diffraction analysis and the Al doped was found inside of structure of SBA-15 or highly dispersed, also, it was observed a different morphology than the one produced by hydrothermal synthesis method. On the other hand, the presence of Al incorporated inside the silica was demonstrated by vibrations of groups Si-O-Al in FTIR analysis, while, bands assigned to tetra and hexa-coordinate Al in the framework silica were observed with studies UV-Vis by Reflectance Diffuse. The catalytic activity was evaluated by 2-propanol conversion reaction, in these materials the aluminum generates strong acids sites that produced bigger conversions than 99% of propene, with these results the catalyst studied can be applied in other acids reaction.

Key words: SBA-15, EISA, Acid Catalysis, 2-Propanol

Introducción

Los catalizadores con propiedades ácidas se emplean en diferentes áreas de la industria como petroquímica, refinación de petróleo y química fina, un ejemplo de ellos son las zeolitas, que además han sido ampliamente usadas en otras áreas como adsorción y separaciones de mezclas gaseosas, pero, por su naturaleza microporosa su aplicación es limitada a procesos donde no tenga problemas de difusión de compuestos [Hu y col., 2006]. Con el descubrimiento de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 [Beck y col., 1992] y SBA-15 [Zhao y col., 1998] se amplió el panorama para fabricación de catalizadores con poros más amplios permitieran el fácil movimiento de flujos hacia dentro y fuera de la porosidad.

La SBA-15 es muy usada por sus ventajas como superficie específica (500-1000 m²g⁻¹), volumen de poro desarrollado y paredes gruesas que brinda estabilidad térmica y mecánica para diferentes aplicaciones como la catálisis [Sakthivel y col., 2000]. Este tipo de sílice es neutra pero debido a alta densidad de grupos silanol (Si-OH) permite la fácil modificación de su superficie anclando fases metálicas o grupos funcionales que le puedan brindar propiedades ácidas, esta modificación se lleva a cabo por procesos post-síntesis, como el de impregnación a volumen incipiente [Moyaca y Jones, 1999]. En este proceso, si no hay alta dispersión metálica provoca la

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

1. Synthesis and Characterization of Catalysts of Aluminum and Iron Doped in SBA-15 by Method EISA.
Congreso: XXVIII International Materials Research Congress
Participación: Poster, Año: 2019

2. Síntesis y Caracterización de SBA-15 Dopada con Al por Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación.
Congreso: Coloquio de Investigación Multidisciplinaria
Participación: Ponencia, Año: 2019

3. Conversión de Isopropanol en Catalizadores de Hierro Dopado en Sílice Tipo SBA-15.
Congreso: XLI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Participación: Ponencia, Año: 2020

4. Síntesis y Caracterización de SBA-15 Dopada con Cobalto por el Método EISA.
Congreso: XLII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Participación: Ponencia, Año: 2021

Índice

ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	v
PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xviii
RESUMEN.....	xx
ABSTRACT.....	xxi
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
HIPÓTESIS.....	3
I. ANTECEDENTES.....	4
1.1 Hidrogeno.....	4
1.2 Sulfuro de hidrógeno.....	9
1.3 Sílices mesoporosas.....	12
1.4 Auto-ensamblaje Inducido por Evaporación.....	17
1.5 Conversión de 2-Propanol.....	20
1.6 Cuantificación de H ₂ S.....	22
II. OBJETIVO GENERAL.....	25
2.1 Objetivos Específicos.....	25
III. Metodología.....	27
3.1 Reactivos y gases usados.....	27
3.2 Síntesis de Materiales.....	28
3.3 Caracterización fisicoquímica y catalítica de los catalizadores.....	30
3.3.1 Determinación de la concentración real de los metales.....	30
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
3.3.3 Caracterización textural por adsorción de N ₂	31
3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	31
3.3.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.3.6 Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD).....	32
3.3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	32

3.3.8	Conversión de 2-propanol.	32
3.3.9	Descomposición de H ₂ S	37
IV.	Resultados y Discusión	42
4.1	Catalizadores de Al	42
4.1.1	Determinación del contenido de Al en los catalizadores Al-SBA-15.....	42
4.1.2	Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Al-SBA-15	42
4.1.3	Caracterización textural por adsorción de N ₂ de los catalizadores Al-SBA-15.....	45
4.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Al-SBA-15	47
4.1.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Al-SBA-15	49
4.1.6	Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Al-SBA-15	51
4.1.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR) de catalizadores Al-SBA-15	53
4.1.8	Conversión de 2-propanol de los catalizadores Al-SBA-15	54
4.1.9	Descomposición de H ₂ S en los catalizadores Al-SBA-15.....	57
4.2	Catalizadores de Fe	68
4.2.1	Determinación del contenido de Fe en los catalizadores Fe-SBA-15	68
4.2.2	Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Fe-SBA-15.....	69
4.2.3	Caracterización textural por adsorción de N ₂ de los catalizadores Fe-SBA-15.....	71
4.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Fe-SBA-15	73
4.2.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Fe-SBA-15.....	75
4.2.6	Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Fe-SBA-15	76
4.2.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR) de catalizadores Fe-SBA-15	78
4.2.8	Conversión de 2-propanol en catalizadores Fe-SBA-15.....	79
4.2.9	Descomposición de H ₂ S en los catalizadores Fe-SBA-15	83
4.3	Catalizadores de Co	94
4.3.1	Determinación de contenido de Co en los catalizadores Co-SBA-15.....	94
4.3.2	Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores de Co-SBA-15	95
4.3.3	Caracterización textural por adsorción de N ₂ de Co-SBA-15	97
4.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Co-SBA-15	99
4.3.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Co-SBA-15	100

4.3.6	Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Co-SBA-15	101
4.3.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR) de los catalizadores de Co-SBA-15 102	
4.3.8	Conversión de 2-propanol en los catalizadores Co-SBA-15	104
4.3.9	Descomposición de H ₂ S de los catalizadores Co-SBA-15.....	108
4.4	Catalizadores de Ni	118
4.4.1	Determinación de contenido de Ni en los catalizadores Ni-SBA-15.....	118
4.4.2	Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Ni-SBA-15.....	119
4.4.3	Caracterización textural por adsorción de N ₂ de catalizadores Ni-SBA-15.....	121
4.4.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Ni-SBA-15	122
4.4.5	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Ni-SBA-15	124
4.4.6	Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)	125
4.4.7	Reducción a Temperatura Programada de H ₂ (TPR-H ₂) de los catalizadores de Ni-SBA-15	127
4.4.8	Conversión de 2-propanol en los catalizadores Ni-SBA-15	128
4.4.9	Descomposición de H ₂ S en los catalizadores Ni-SBA-15.....	132
V.	Conclusiones.....	144
VI.	Agradecimientos	146
VII.	Referencias.....	147

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Estructura de poros de los materiales de la familia M41S a) MCM-41 – hexagonal, b) MCM-48 – Cúbica y c) MCM-50 – laminar	13
Figura 1.2 Estructura química del Pluronic P123	14
Figura 1.3 Proceso general de la formación de la SBA-15	15
Figura 1.4 Estructura y ordenamiento hexagonal de la SBA-15	16
Figura 1.5 Proceso de formación materiales meso-estructurados por el método EISA	18
Figura 1.6 Mecanismo para la deshidratación del 2-propanol sobre sitios ácidos tipo Lewis de un catalizador sólido	20
Figura 1.7 Mecanismo para deshidratación de 2-propano sobre un sitio ácido tipo Brönted-Lowry de un catalizador sólido	21
Figura 1.8 Mecanismo para deshidrogenación del 2-propanol sobre sitios básicos de un catalizador sólido	21
Figura 1.9 Mecanismo para la obtención de éter isopropílico en la reacción de conversión del 2-propanol	22
Figura 3.1 Diagrama general de la síntesis de SBA-15 pura (a) y dopada con Fe (b) por método EISA	28
Figura 3.2 Diagrama general de sistema catalítico para la conversión de 2-Propanol.	33
Figura 3.3. Diagrama general de sistema catalítico para la descomposición de H ₂ S ...	37
Figura 3.4 Sistema catalítico para la descomposición de H ₂ S	38
Figura 4.1 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Al-SBA-15, c) 0.05Al-SBA-15 y d) 0.10Al-SBA-15	43
Figura 4.2 Difractogramas de rayos X a alto ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Al-SBA-15, c) 0.05Al-SBA-15 y d) 0.10Al-SBA-15	44

Figura 4.3 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Al	45
Figura 4.4 Micrográficas SEM de sílice pura tipo SBA-15 obtenida por el método EISA a 20000x de aumento	48
Figura 4.5 Micrográficas SEM de los catalizadores de Al: a) 0.01Al-SBA-15, b) 0.05Al-SBA-15 y c) 0.10Al-SBA-15, obtenidos por el método EISA a 10000x de aumento	49
Figura 4.6 Espectros FTIR de los catalizadores de Al	50
Figura 4.7 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Al	52
Figura 4.8 TPR de los catalizadores de Al	53
Figura 4.9 Conversión a propeno en los catalizadores de Al	54
Figura 4.10 Conversión a propeno en los catalizadores de Al a diferentes temperaturas	55
Figura 4.11 Selectividad a Propeno en los catalizadores de Al	56
Figura 4.12 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.01Al-SBA-15 a diferentes temperaturas	58
Figura 4.13 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.05Al-SBA-15 a diferentes temperaturas	59
Figura 4.14 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Al-SBA-15 a diferentes temperaturas	61
Figura 4.15 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Al-SBA-15-R a diferentes temperaturas	61

Figura 4.16 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Al a 800°C	62
Figura 4.17 Velocidad de reacción de los catalizadores de Al en la descomposición de H ₂ S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción	64
Figura 4.18 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Al	64
Figura 4.19. Catalizador 0.10Al-SBA-15 a) usado en la descomposición de H ₂ S y b) sin usar.....	66
Figura 4.20 Difractogramas de a) 0.10Al-SBA-15 sin usar y b) 0.10Al-SBA-15 usado en la reacción de descomposición de H ₂ S	67
Figura 4.21 Azufre formado y condensado en la salida del reactor durante la descomposición de H ₂ S en 0.10Al-SBA-15	68
Figura 4.22 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Fe-SBA-15, c) 0.05Fe-SBA-15 y d) 0.10Fe-SBA-15	70
Figura 4.23 Difractogramas de rayos X a alto ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Fe-SBA-15, c) 0.05Fe-SBA-15 y d) 0.10Fe-SBA-15	71
Figura 4.24 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Fe	72
Figura 4.25 Micrografías SEM de los catalizadores de Fe: a) 0.01Fe-SBA-15, b) 0.05Fe-SBA-15 y c) 0.10Fe-SBA-15, obtenidos por el método EISA	73
Figura 4.26 Espectros FTIR de los catalizadores de Fe	76
Figura 4.27 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Fe	77
Figura 4.28 TPR de los catalizadores de Fe	79

Figura 4.29 Conversión a propeno en los catalizadores de Fe	80
Figura 4.30 Conversión a propeno en los catalizadores de Fe a diferentes temperaturas	81
Figura 4.31 Selectividad a propeno en los catalizadores de Fe	82
Figura 4.32 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.01Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas	84
Figura 4.33 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.05Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas	85
Figura 4.34 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas	86
Figura 4.35 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Fe-SBA-15-R a diferentes temperaturas	87
Figura 4.36 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Fe a 800°C	88
Figura 4.37 Velocidad de reacción de los catalizadores de Fe en la descomposición de H ₂ S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción	89
Figura 4.38 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Fe	90
Figura 4.39 Difractograma del catalizador 0.10Fe-SBA-15 a) después de la reacción y b) fresco sin usar	92
Figura 4.40. Formación de azufre en las paredes de la rama de salida del reactor en los catalizadores de Fe	93

Figura 4.41. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Co-SBA-15, c) 0.05Co-SBA-15 y d) 0.10Co-SBA-15	95
Figura 4.42 Difractogramas de rayos X a alto ángulo: a) SBA-15 b) 0.01Co-SBA-15, c) 0.05Co-SBA-15 y d) 0.10Co-SBA-15	96
Figura 4.43 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Co	97
Figura 4.44. Micrografías SEM de los catalizadores de Co: a) 0.01Co-SBA-15, b) 0.05Co-SBA-15 y c) 0.10Co-SBA-15	99
Figura 4.45. Espectros FTIR de los catalizadores de Co	99
Figura 4.46 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Co	102
Figura 4.47 TPR de los catalizadores de Co	103
Figura 4.48 Conversión a propeno (P) y acetona (A) de los catalizadores de Co en la reacción de conversión de 2-propanol a 300°C	104
Figura 4.49 Conversión a propeno de los catalizadores de Co a diferentes temperaturas	105
Figura 4.50 Selectividad a propeno y acetona en los catalizadores de Co	106
Figura 4.51 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.01Co-SBA-15 a diferentes temperaturas	108
Figura 4.52 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.05Co-SBA-15 a diferentes temperaturas	109
Figura 4.53 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Co-SBA-15 a diferentes temperaturas	110

Figura 4.54 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Co-SBA-15-R a diferentes temperaturas	111
Figura 4.55 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Co a 800°C	112
Figura 4.56 Velocidad de reacción de los catalizadores de Co en la descomposición de H ₂ S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción	113
Figura 4.57 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Co	114
Figura 4.58 Difractograma del catalizador 0.10Co-SBA-15 a) después de la reacción y b) fresco sin usar	116
Figura 4.59 Azufre formado en los catalizadores de Co en la salida del reactor para la reacción de descomposición de H ₂ S	117
Figura 4.60 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo: a) SBA-15, b) 0.01Ni-SBA-15, c) 0.05Ni-SBA-15 y d) 0.10Ni-SBA-15	120
Figura 4.61 Difractogramas de rayos X a alto ángulo: a) SBA-15 b) 0.01Ni-SBA-15, c) 0.05Ni-SBA-15 y d) 0.10Ni-SBA-15	120
Figura 4.62 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores de Ni.	121
Figura 4.63 Micrográficas SEM de los catalizadores de Co: a) 0.01Ni-SBA-15, b) 0.05Ni-SBA-15 y c) 0.10Ni-SBA-15, obtenidos por el método EISA	123
Figura 4.64. Espectros FTIR de los catalizadores de Ni	125
Figura 4.65. Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Ni	126
Figura 4.66. TPR de los catalizadores de Ni	127

Figura 4.67 Conversión a propeno (P) y acetona (A) en la conversión de 2-propanol de los catalizadores de Ni a 300°C	129
Figura 4.68 Conversión de 2-propanol a diferentes temperaturas de los catalizadores de Ni	130
Figura 4.69 Selectividad a propeno y acetona de los catalizadores de Ni a 300°C	131
Figura 4.70 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.01Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas	132
Figura 4.71 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.05Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas	133
Figura 4.72 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas	134
Figura 4.73 Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en 0.10Ni-SBA-15-R a diferentes temperaturas	135
Figura 4.74. Conversión a H ₂ en la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Ni a 800°C	136
Figura 4.75. Velocidad de reacción de los catalizadores de Ni en la descomposición de H ₂ S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción	137
Figura 4.76 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Ni	138
Figura 4.77 Difractograma del catalizador 0.10Ni-SBA-15 a) antes de la reacción y b) después de la reacción	140
Figura 4.78. Azufre formado en los catalizadores de Co en la salida del reactor para la reacción de descomposición de H ₂ S	141

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Propiedades físicas del H ₂	4
Tabla 1.2 Métodos de obtención de H ₂	7
Tabla 3.1 Reactivos usados para la síntesis de la SBA-15 y dopada con Al, Co, Fe y Ni	27
Tabla 3.2 Gases empleados en las pruebas catalíticas y en la cuantificación de reactivos y productos en las reacciones por cromatografía de gases	27
Tabla 3.3 Catalizadores sintetizados por el método EISA	29
Tabla 4.1 Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA	42
Tabla 4.2 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Al	46
Tabla 4.3 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Al	57
Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Al a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción	65
Tabla 4.5 Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA	68
Tabla 4.6 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Fe	72

Tabla 4.7 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Fe	82
Tabla 4.8 Parámetros obtenidos de la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Fe a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción	90
Tabla 4.9 Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA	93
Tabla 4.10 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Co	97
Tabla 4.11 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Co	106
Tabla 4.12 Parámetros obtenidos de la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Co a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción	114
Tabla 4.13. Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA	117
Tabla 4.14 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Ni	122
Tabla 4.15 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Ni	131
Tabla 4.16 Parámetros obtenidos de la descomposición de H ₂ S en los catalizadores de Ni a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción	139
Tabla 4.17. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con trabajos previos reportado por otros investigadores.....	141

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de sílice tipo SBA-15 y dopada vía directa con catalizadores de Al, Fe, Co y Ni, mediante el método de Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación (EISA). Este método permitió la fácil obtención de catalizadores con propiedades de mesoporosidad, superficies específicas entre 200 y 400 m² g⁻¹ y buen ordenamiento hexagonal de poros, tal como se observó con los estudios por DRX a bajo ángulo y adsorción de N₂, aunque en los mayores contenidos metálicos se observó una distorsión y pérdida del ordenamiento. También se determinó por AA y EDS que hubo pocas o nulas pérdidas del metal dopado durante la síntesis, además que la morfología mostrada por estos catalizadores fue diferente a la que se obtiene normalmente en este tipo de materiales. Para los catalizadores de Al, Fe y Co, la mayoría del metal dopado quedó dentro de la estructura de la sílice en ambientes tetraédricos, sólo muy pequeñas cantidades quedaron fuera en ambientes octaédricos formando óxidos, tal como vio por DRX, FTIR, UV-Vis y TPR-H₂, por el contrario, en los catalizadores de Ni la mayor parte del metal quedó fuera de la estructura formando óxidos. El carácter ácido y básico de los catalizadores fue evaluada con la conversión de 2-propanol, resultando que los catalizadores de Al y Fe son mayormente ácidos con altas conversiones hacia propeno, mientras que los de Co tienen menor acidez que los anteriores, además mostraron la aparición de la acetona en cantidades considerables indicando la presencia de sitios básicos y por último los catalizadores de Ni mostraron ser mayormente básicos. En la descomposición de H₂S se observó que los catalizadores de Al tienen muy poca actividad con conversiones a H₂ menor al 10%, mientras que los Fe presentaron conversiones entre 26 y 33%, para Co entre 28 y 39% y para Ni 28 y 36% a 800 °C de reacción. En general, los catalizadores presentaron conversiones competitivas y superiores comparando con otros trabajos, además usando metales de fácil acceso y por un método de síntesis de fácil manufactura.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of SBA-15 silica and doped with Al, Fe, Co, and Ni catalysts by direct route was carried out through the Evaporation Induced Self-Assembly (EISA) method. This method served to obtain catalysts with mesoporosity properties, specific surfaces between 200 and 400 m² g⁻¹, and high hexagonal ordering of pores, as was observed with the small-angle X-Ray and N₂ adsorption studies, however, in largest metallic contents, distortion and loss of pore ordering were observed. AA and EDS analysis were used to determined that there was little or no loss of the doped metal during the synthesis, besides, the morphology of these catalysts was different from that normally obtained in this type of materials. For Al, Fe and Co catalysts, the most of doped metal remained inside the silica framework in a tetrahedral coordination, only very small amounts remained outside in an octahedral environment, forming oxides, as seen by XRD, FTIR, UV-Vis and TPR-H₂. On the other hand, in Ni catalysts most of the metal was left out of the structure forming oxides. The acidic and basic sites of the catalysts was evaluated with the conversion of 2-propanol reaction, resulting that the Al and Fe catalysts shown acidic sites with high conversions to propene, while the Co catalysts have lower acidity than the Al and Fe catalysts, these also showed conversion to acetone in considerable amounts indicating the presence of basic sites and finally the Ni catalysts showed the more basic sites. In the decomposition of H₂S, it was observed that the Al catalysts have very little activity with conversions to H₂ less than 10%, while the Fe presented conversions between 26 and 33%, for Co between 28 and 39% and for Ni 28 and 36% at 800 °C of reaction. In general, the catalysts presented competitive and higher conversions compared to other works, but in this work were used easily accessible metals and by a handy manufacture synthesis method.

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es una materia prima de gran importancia en diferentes áreas de la industria, como la petroquímica, refinación del petróleo, fertilizantes, entre otras, además que recientemente es visto como un posible combustible que sustituya parcial o en el mejor de los casos totalmente a los de origen fósil, debido a factores positivos que representa tal como que, no produce contaminantes durante su combustión (solo calor y agua) y produce mayor cantidad de energía respecto a los combustibles fósiles [1].

Esto representa la disminución de una gran cantidad de contaminantes que se producen por la quema de combustibles fósiles como dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles, entre otros, que generan graves problemas ambientales y de salud pública [1].

Aunque el hidrógeno no se encuentra de forma elemental en la naturaleza, se puede obtener por diferentes procesos como el reformado de metano con vapor de agua o en años recientes ha tomado auge la descomposición del sulfuro de hidrógeno, un gas muy peligroso hacia la salud humana, medio ambiente e instalaciones causando corrosión. Por esto, el uso de este gas como una materia prima con la cual se puede obtener hidrógeno y azufre es una posible alternativa [2].

La descomposición de sulfuro de hidrógeno ocurre a altas temperaturas, superiores a los 1200 °C con rendimientos de 35% aproximadamente y cercanas a los 2000 °C para obtener rendimientos del 90%, lo que hace que el proceso sea costoso energéticamente. Ante esto el uso de catalizadores sólidos ha logrado que se reduzcan las temperaturas de reacción por debajo de los 1000 °C con conversiones incluso superiores a los procesos no catalíticos a temperaturas cercanas a 2000 °C [3].

Por consiguiente, el diseño de catalizadores altamente activos, con propiedades que permitan obtener altas conversiones del sulfuro de hidrógeno, que resistan temperaturas superiores a los 500 °C, la desactivación y que se puedan regenerar es de suma importancia.

Un material resistente a altas temperaturas son las sílices mesoporosa tipo SBA-15, este material es ampliamente usado como soporte de fases catalíticamente activas, debido a sus

características como superficies elevadas, poros uniformes que no impiden el flujo de reactivos y productos, paredes gruesas que le dan estabilidad térmica y mecánica, además que fácilmente se puede modificar su estructura ya sea después o durante la formación de la sílice. Existen diversos trabajos donde se usan fases metálicas algunas de difícil acceso y costosas, por lo cual sintetizar catalizadores a partir de metales asequibles debe ser una prioridad para seguir optimizando el proceso de descomposición catalítica del sulfuro de hidrógeno.

El método de síntesis de Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación (EISA), es una metodología alternativa que permita la obtención de catalizadores de manera directa (dopado), con excelentes características estructurales y texturales, además que es un proceso simple, no requiere equipo sofisticado, no usa grandes cantidades de agua y ácidos, que producen residuos, y disminuye el uso de energía ya que se omiten etapas como filtración y lavado como en el caso del método hidrotérmico.

Con todo lo anterior en este trabajo de investigación se propone la síntesis por el método EISA y caracterización fisicoquímica de catalizadores de Al, Fe, Co, Ni dopado en sílice mesoporosa SBA-15, y emplearlos en la descomposición catalítica del sulfuro de hidrógeno a diferentes temperaturas.

JUSTIFICACIÓN

El H₂S representa una materia prima que puede aprovecharse para obtener H₂ y S, mediante la descomposición catalítica a temperatura menores que las usadas convencionalmente usando catalizadores activos. De esta manera un gas que en principio figura con un gas contaminante y problemático, puede ser considerado como un precursor potencial de H₂, un producto que además de ser altamente demandado por diferentes áreas de la industria, también es visto como un combustible alternativo que no contamina y además produce mayor energía comparada con los combustibles de origen fósil.

Además, la obtención de catalizadores activos a partir de métodos de síntesis que sean más amigables con el ambiente y de fuentes precursoras de fases metálicas de fácil acceso y económicos, es de gran importancia para la optimización del proceso de obtención de H₂ a partir de la descomposición catalítica de H₂S.

HIPÓTESIS

1. El método EISA permitirá la síntesis de manera simple y sencilla de sílice tipo SBA-15 y dopada con Al, Co, Fe y Ni, logrando la incorporación de los metales en la estructura de la sílice creándose sitios catalíticos activos.
2. Los catalizadores sintetizados de Al, Co, Fe y Ni, serán efectivos en la descomposición de H₂S a temperaturas menores a las usadas con otros metales, resistentes a la desactivación y con estabilidad térmica y mecánica.

I. ANTECEDENTES

1.1 Hidrogeno

El Hidrógeno (H_2) es el elemento químico más abundante de la tierra principalmente en forma de agua y compuestos orgánicos, aunque no se encuentra de forma elemental abundantemente en la naturaleza existen diferentes metodologías para producirlo. Es el elemento más simple y ligero, formado sólo por un protón y un electrón, no tiene color, olor y es muy inflamable [1], algunas de sus propiedades físicas de la molécula del H_2 se observan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades físicas del H_2 [1].

Propiedad	Hidrógeno
Densidad (gas)	0.089 kg/m ³ (0°C, 1 bar)
Densidad (líquido)	70.79 kg/m ³ (-253°C, 1 bar)
Punto de ebullición	-253°C (1 bar)
Densidad energética (masa)	120.00 MJ/kg
Densidad energética (volumen)	10.80 MJ/Nm ³
Índice de Wobbe	11.28 kWh/Nm ³

El H_2 es una materia prima muy utilizada en diversas áreas de la industria, siendo de esta actividad la de mayor consumo a nivel mundial de este gas, la petroquímica, producción de amoníaco y fertilizantes, y en menor medida la refinación de metales. Así mismo, en años recientes el H_2 se ha usado como combustible para el transporte en general debido a las ventajas que representa en comparación con los combustibles de origen fósil, por ejemplo, produce casi

tres veces más energía que la gasolina, además durante su combustión no contamina ya que sólo se produce agua y calor [2].

Históricamente al H_2 cuando se menciona que el H_2 puede ser usado como combustible se le relaciona con accidentes, como la exposición del dirigible de Hindenburg, pero con el transcurso de los años el avance de la ingeniería ha permitido crear sistemas de almacenamiento altamente seguros para este gas, por lo que actualmente los accidentes por explosión se han minimizado a menos de un accidente al año en todo el planeta con consecuencias mínimas [3].

El principal problema que está relacionado con los accidentes es el almacenamiento y transporte, debido a que es un gas muy ligero se necesitan tanques muy grandes, por esto, en general el H_2 se produce en el mismo lugar donde se utiliza, representando este problema uno de los principales retos para lograr un mayor desarrollo de tecnologías y aplicaciones que usen este gas.

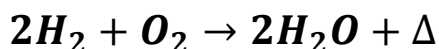
Hoy en día, los métodos más usados en el almacenamiento y transporte de H_2 son: almacenamiento en tanques cilíndricos a altas presiones (el más usado), en tanques criogénicos como hidrógeno líquido, adsorción en carbones activos con superficies específicas elevadas, en fases metálicas y formando complejos metálicos [3].

Como se mencionó anteriormente este elemento representa una de las materias primas más empleadas en la industria consumiéndose alrededor de 60 millones de toneladas al año en todo el planeta. Las áreas donde más se consume el H_2 son en la producción de amoníaco y fertilizantes nitrogenados con un 50%, la refinación del petróleo (reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración) con el 37%, y otras como industria alimenticia, purificación de metales, etc., que consumen aproximadamente un 13% de total [4].

Por otro lado, la dependencia de la población mundial a los combustibles de origen fósil usados en el transporte, industria y desarrollo de la vida cotidiana ha generado un incremento descontrolado de las emisiones de contaminantes como el monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x), entre otros, que generan problemas graves a la salud pública y al medio ambiente [5].

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA, siglas en inglés) si la tendencia del incremento de la población no cambia, el consumo de energía que actualmente genera aproximadamente el 50% de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), pasará al 70% en el año 2050, mientras que en el presente, el sector del transporte genera el 18% de las emisiones totales de CO₂, de donde los combustibles que son usados para la generación de energía son derivados del petróleo, gas natural y carbón [5]. Todo esto en combinación con la sobreexplotación y agotamiento de la reserva de petróleo, carbón y gas natural, ha provocado que se exploren nuevas alternativas que en un futuro sustituyan a estas fuentes de energía, como son la energía solar, eólica, geotérmica, nuclear, entre otras, y combustibles alternativos como bioetanol, biodiesel, H₂, etc. [6].

El H₂ representa un potencial combustible debido a sus ventajas energéticas y ecológicas, debido a que muestra una alta densidad energética, que va entre 141.8 y 120 MJ/kg a 25°C, el cual es casi tres veces más grande en rendimiento energético comparado con la gasolina que es de 44 MJ/kg [7], además que durante su combustión no contamina ya que sólo se produce calor y agua tal como se aprecia en la reacción de combustión del H₂:



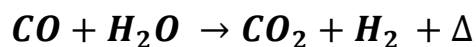
Reacción 1.1 Reacción de la combustión del hidrógeno.

Las principales fuentes de obtención de H₂ son: gas natural, carbón, petróleo, agua y biomasa, que se transforman a través de diferentes procesos químicos, biológicos, electrolíticos y termoquímicos, mientras que las metodologías más usadas para obtención de H₂ son: reformado de metano con vapor de agua, oxidación parcial y reformado autotérmico de hidrocarburos, gasificación de carbón, electrólisis, fotólisis e hidrólisis térmica del agua, y conversión química y bioquímica de la biomasa (Tabla 1.2) [1].

Tabla 1.2 Métodos de obtención de H₂ [1].

Método	Proceso	Materia prima
Térmico	Reformado con vapor	Gas Natural/Petróleo
	Termólisis	Agua
	Pirólisis	Biomasa/Gas Natural
	Gasificación	Biomasa/Carbón
Electroquímico	Electrólisis	Agua
	Fotoelectroquímico	Agua
Biológico	Fotobiológico	Agua y algas
	Fermentación	Biomasa/Bacterias
	Digestión anaerobia	Biomasa

Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y desventajas que hacen que algunas sean más usadas que otras, de las cuales el reformado de metano con vapor de agua es la de mayor uso a nivel industrial (reacción 1.2) [7].



Reacción 1.2. Reformado metano con vapor de agua.

Entre algunos de los inconvenientes de los métodos antes mencionados, está la formación de productos secundarios como CO y CO₂, y temperaturas de reacción superiores a los 600°C, como en el caso de los procesos en los cuales las materias primas de H₂ son

hidrocarburos, y se requieran etapas adicionales de purificación para obtener así H₂ de alta pureza, generando pérdidas de tiempo, recursos y además contaminación. Otro problema que se puede presentar es el uso de grandes cantidades energía eléctrica, como es el caso de la electrólisis del agua (reacción 1.3), lo que aumenta el costo de producción significativamente [7].



Reacción 1.3. Electrólisis del agua.

Como se mencionó anteriormente el reformado de hidrocarburos con vapor de agua es actualmente el principal proceso de obtención de H₂ a nivel mundial, y el CH₄ es el más usado, para este proceso el gas natural es la principal fuente de metano ya que tiene entre un 80 y 97% de este compuesto dependiendo del yacimiento del cual se obtenga [7].

Tanto el gas natural como el petróleo presentan impurezas entre las que destaca el H₂S, el cual puede estar hasta en un 3% en masa, lo que representa una gran cantidad tomando en cuenta la cantidad del petróleo y gas natural que se extraen al día en todos los yacimientos del mundo. Por ejemplo, en la mayor planta de producción de H₂ a partir del reformado de gas natural y de algunos otros hidrocarburos ubicada en Alberta, Canadá, produce alrededor 4.4 millones de toneladas de azufre al año a partir de H₂S que está presente como impureza y el cual se elimina previo al proceso de reformado de metano con vapor de agua [8].

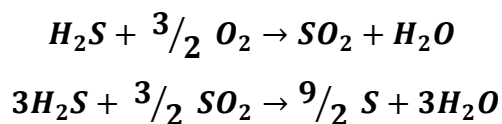
Ante estos datos que se arrojan de una sola planta, pensar en el uso del H₂S como una materia prima para producir H₂ y S a grandes escalas y ser un complemento al reformado de CH₄ es una posible alternativa, además que descomponer al H₂S antes de entrar al proceso de reformado catalítico, se podrían evitar problemas de envenenamiento de los catalizadores, así como las etapas de previas hidrosulfuración.

1.2 Sulfuro de hidrógeno

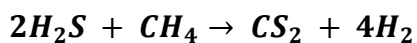
El sulfuro de hidrógeno (H_2S) también llamado ácido sulfhídrico o comúnmente gas de alcantarilla, es un gas altamente tóxico, inflamable, incoloro, corrosivo y con un olor característico a huevos podridos [9, 10]. Las principales fuentes de este gas son zonas geotérmicas [11], sedimentos marinos [12], vetas de carbón [13], yacimientos de petróleo y gas natural [8], y en la descomposición de materia orgánica por acción microbiana [1].

Este gas representa un gran problema, por ejemplo, en la refinación del petróleo o en el reformado de metano, es necesario eliminarlo a través de un proceso de hidrodesulfuración previo, ya que puede provocar problemas de corrosión de las instalaciones, así como el envenenamiento de catalizadores. Por otro lado, también provoca graves daños a la salud debido a que a bajas concentraciones (0.500 ppb) puede causar intoxicación e incluso la muerte si la exposición es prolongada, además de dañar al medio ambiente cuando es liberado, reaccionando con el oxígeno formando dióxido de azufre (SO_2) que a su vez es precursor de la lluvia ácida, por lo cual existen normas muy estrictas que regulan el uso, almacenamiento, transporte y exposición del H_2S [14 – 16].

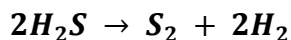
Existen tres principales métodos que aprovechan el H_2S , el que está mayormente desarrollada y se aplica a nivel industrial es la (1) Oxidación Parcial a través del proceso Claus donde se obtiene H_2O y S sólido (reacción 1.4), (2) Reformado de H_2S con CH_4 que es un método que recién ha tomado importancia ya que los dos gases se aprovecharían al mismo tiempo (reacción 1.5), este proceso aún está en desarrollo, y por último está (3) la descomposición catalítica y no catalítica de H_2S (reacción 1.6), en el proceso no catalítico se realiza la ruptura de la molécula de H_2S a altas temperaturas y presiones, por ejemplo, a $1200^\circ C$ y presión de 1 atm se alcanzan conversiones del 36.5% y para alcanzar conversiones por arriba del 90% se necesitan temperaturas cercanas a los $2000^\circ C$, con lo cual este proceso sólo está en fase de desarrollo en laboratorio con plantas piloto [8].



Reacción 1.4. Proceso Claus.



Reacción 1.5. Reformado de metano y sulfuro de hidrógeno.



Reacción 1.6. Descomposición del sulfuro de hidrógeno.

Por otro lado, el proceso de descomposición catalítica está mucho más desarrollado ya con algunas plantas usando el Mo_2S como principal catalizador, el cual puede producir conversiones de hasta 95% a $900^\circ C$ al inicio de la reacción, también se han usado otros catalizadores sulfurados de Fe, Ni y Co con muy buenas conversiones, pero aún están fase de investigación en plantas piloto [8].

Desde la década de los 60's se lleva a cabo el estudio de la descomposición catalítica del sulfuro de hidrógeno en catalizadores sulfurados de distintos metales de transición como molibdeno (Mo), hierro (Fe), tungsteno (W), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr) y vanadio (V), oro (Au) y rodio (Rh), de los cuales los sulfuros de Mo, Au y Rh son los que mejores resultados han mostrado, pero el Mo al ser un metal más barato es el más usado a nivel industrial [17, 18].

En investigaciones recientes se ha intentado realizar la descomposición del H_2S en catalizadores en fase óxido o metálico, evitando el proceso previo de sulfuración de los materiales, como el caso de Reshetenko y col, que usaron materiales en fase óxido de aluminio (Al), Fe y V [19], mientras que Kraia y col., estudiaron catalizadores de Co, níquel (Ni), Fe y Cu soportados en óxido de cerio (CeO_2), obteniendo buenos resultados y de los cuales el catalizador de Co- CeO_2 fue el que mejor actividad mostró [20].

Por otro lado, Burra y col., sintetizaron hidrotalcitas para obtener óxidos mixtos de Zn/Al, Zn/Ni/Al y Zn/Fe/Al que fueron utilizadas en la descomposición de H_2S con resultados comparables con los trabajos mencionados en el párrafo anterior [21], Guldal y col., obtuvieron catalizadores tipo perovskita a base de lantano (La), estroncio (Sr), Co y Cr de la forma $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$ (con variaciones en la relaciones molares de La, Sr, Cr y Co) con conversiones a H_2 que no rebasaron el 40% [22 – 24]. Del mismo modo Kwok y col., usaron MoS_2 en forma de nano-esferas recubiertas por una capa de sílice mesoporosa con muy buenos resultados alrededor del 50% de conversión a H_2 , además mostrando que la sílice mesoporosa le brindó estabilidad térmica al MoS_2 [25].

Otros investigadores también han llevado a cabo la descomposición catalítica del H_2S usando un sistema de irradiación de microondas como medio de calentamiento del sistema reaccionante, con lo cual se podrían elevar los costos de operación y producción, por ejemplo, Chen y col., desarrollaron composites de Co, Mo y Si encapsulado en carbono (C), con resultados que variaron entre 40 y 60% de conversión a H_2 [26], mientras que Lou y col., también crearon composites de nanotubos de carbono combinados con Co, Ni y Mo, con resultados similares al trabajo Chen y col., [27], y por último Xu y col., sintetizaron catalizadores de MoS_2 y CoS impregnados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con resultados que fueron desde el 30 hasta 60% de conversión a H_2 [28].

Cómo se mencionó anteriormente el panorama ideal es aprovechar el H_2S como materia prima para producir H_2 y S y que puedan ser usados como materias primas o en caso del H_2 también como combustible. Hasta el momento no hay muchos estudios relacionados en el desarrollo de esta posible alternativa y los que existen hacen el uso de catalizadores con método de síntesis complejos y/o con metales de difícil acceso que elevan sus costos, y procesos catalíticos que necesitan fuentes de irradiación de microondas lo cual no los hace factibles para aplicaciones industriales a gran escala.

Por esto, el crear catalizadores por métodos de síntesis sencillos, bajo costo en materiales y energía para fabricarlos, y además que generen la menor cantidad de residuos y menos agresivos con el ambiente debe ser una prioridad en general para toda el área de la catálisis heterogénea. La mayoría de los catalizadores mencionados para la descomposición de H_2S , fueron obtenidos a través de diferentes procesos de síntesis, donde usaron variadas condiciones

de hidrotérmicas y elaboraron catalizadores con propiedades texturales como baja superficie específica o distribuciones de poros poco desarrollados.

1.3 Sílices mesoporosas

Uno de los retos actuales de la química es la optimización de procesos químicos para obtener productos de alto valor agregado por rutas más eficientes, que se traduzcan en ahorro de recursos, energía y disminución de productos secundarios y contaminantes. En este sentido la catálisis heterogénea ha tenido un papel importante, ya que mediante el uso de catalizadores sólidos se pueden conseguir ventajas sobre el uso de catalizadores convencionales como ácidos y bases fuertes en fase líquida, tales como las que se enlistan a continuación:

- Se pueden usar a altas temperaturas de reacción.
- Selectividad hacia a un producto determinado.
- Fácil separación de productos y reactivos y catalizador.
- Recuperación y reutilización del catalizador.
- Reducción de desechos que provocan contaminación

En un inicio en la catálisis heterogénea, los catalizadores se utilizaban en forma másica, es decir, triturados en partículas pequeñas, donde se limitaba a bajas superficies específicas, que a su vez también limitaba la actividad del material, posteriormente con el uso de la zeolitas naturales y sintéticas en algunas áreas de la industria principalmente la petroquímica, se logró emplear materiales con superficies específicas mayores, pero al ser materiales microporosos (diámetro de poro menor a 2 nm) la actividad de estos materiales puede verse restringida al no permitir la fácil difusión de reactivos de mayor tamaño hacia la porosidad interna, además su baja estabilidad térmica impide el uso de éstas a temperatura de reacción por encima de los 400°C [29].

Por otro lado, también se han utilizado materiales que sirvan como soporte, es decir que en su superficie se dispersen o anclen fases metálicas o moléculas que brindan propiedades

catalíticas hacia diferentes tipos de reacciones, por ejemplo, alúmina (Al_2O_3), titania (TiO_2) óxido de zinc (ZnO), entre otros.

Con la creación de los materiales de la familia M41S, sólidos mesoporosos ordenados (diámetro de poro entre 2 – 50 nm), en 1992 por la Mobil Research and Development [30, 31] se abrió la posibilidad de desarrollar catalizadores con diámetros de poros uniformes de mayor dimensión que permiten el fácil flujo de reactivos y productos de mayor tamaño, además aprovechando su alta superficie específica que varía entre 500 y 1000 m^2g^{-1} se pueden dispersar fases metálicas o moléculas, para generar sitios altamente activos para una gran variedad de reacciones.

Los principales materiales de esta familia son la MCM-41 con arreglo hexagonal de poros bidimensional, la MCM-50 con una estructura laminar y la MCM-48 con arreglo cúbico tridimensional, la cuales se muestran en la figura 1.1.

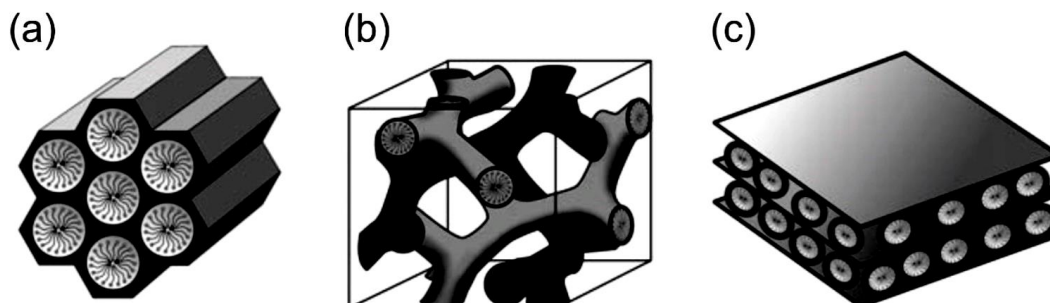


Figura 1.1 Estructura de poros de los materiales de la familia M41S

MCM-41 – hexagonal, MCM-48 – Cúbica y MCM-50 – laminar [32].

Posteriormente se desarrollaron los materiales mesoporosos silíceos SBAs en la Universidad de California en Santa Bárbara en 1998 por Zhao y col., usando copolímeros de tres bloques como agentes estructurantes para obtener materiales con un diámetro de poros más amplio y paredes más gruesas que varían entre 3.0 – 7.0 nm, lo que le brinda mayor estabilidad mecánica y térmica [33, 34]. Dentro de este tipo de materiales se encuentra la SBA-15 que al

igual que la MCM-41 presenta un arreglo hexagonal de poros en dos dimensiones y una elevada superficie específica, lo que la convierte en un excelente soporte de catalizadores.

El proceso de formación de la SBA-15 se da por medio de la ruta de síntesis $N^0H^+X^-I^+$, donde N^0 es un surfactante no iónico, iones ácidos H^+ , X^- contraión que por lo general es el haluro proveniente del ácido empleado y I^+ cationes de silicio. Para una síntesis de SBA-15 el agente estructurante (N^0) empleado de carácter no iónico, es el copolímero tribloque $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$, PEO: Poli(Óxido de Polietileno), PPO: Poli(Óxido de Polipropileno), llamado comercialmente Pluronic P123 (figura 1.2), de donde los bloques PEO son hidrofílicos y los PPO son hidrofóbicos, de modo que al disolverse se crean micelas donde la parte hidrofóbica queda en el interior y la hidrofílica en el exterior, en esta última los oxígenos de los bloques PEO funcionan como puntos de anclaje del silicio, de esta maneja ir formando el esqueleto del material silíceo [33, 34].

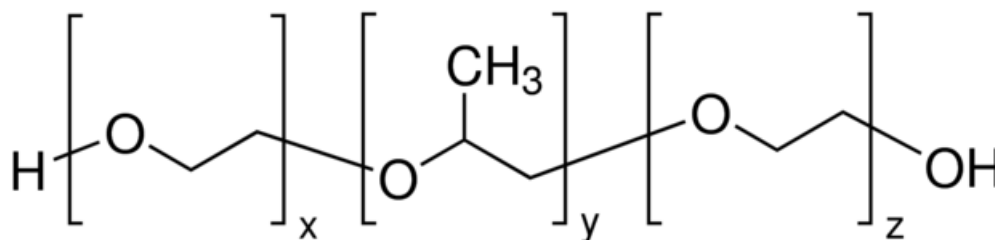


Figura 1.2 Estructura química del Pluronic P123.

La síntesis se lleva a cabo en condiciones muy ácidas (H^+X^-) a $pH < 2$ por debajo del punto isoeléctrico del SiO_2 para generar que las especies de silicio existan como cationes (I^+) e interaccionen con las especies hidrofílicas del copolímero, por esto se necesitan agregar grandes cantidades de ácido. Por último, el silicio se deposita sobre las micelas sobre la zona hidrofílica por un proceso de “cristalización” o maduración donde se crea y fortalece la estructura del material, y al final se elimina la parte orgánica a temperaturas superiores a los $400^\circ C$ y en presencia de oxígeno [33, 34], este proceso se ejemplifica de manera general en la figura 1.3.

La sílice tipo SBA-15 ha demostrado ser un excelente material-soporte de diferentes fases activas catalíticas, como de metales (óxidados y reducido) y grupos funcionales. La ventaja de este tipo de sílice es que cuentan con superficies específicas por arriba de los $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con mesoporos uniformes con ordenamiento hexagonal a largo alcance y paredes anchas que le brindan estabilidad térmica, en la figura 1.4 se puede observar la estructura y ordenamiento hexagonal de la SBA-15, adicionalmente poseen alta densidad de grupos silanoles (Si-OH) donde se puede llevar el anclaje de diversas fases activas [35 – 38].

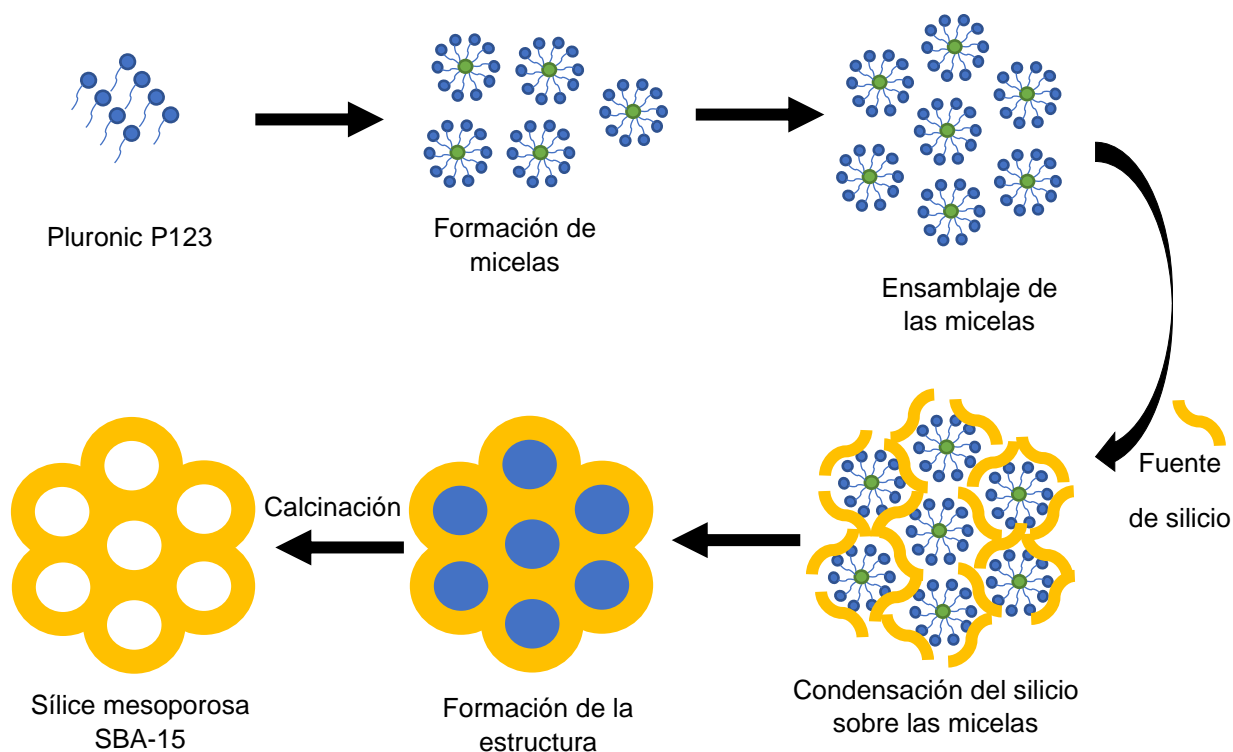


Figura 1.3 Proceso general de la formación de la SBA-15

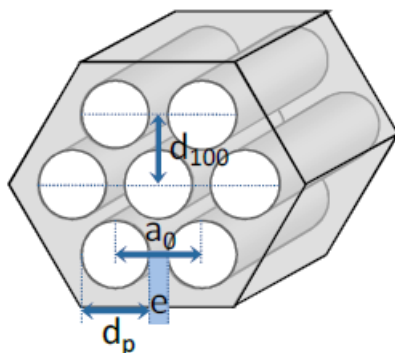


Figura 1.4 Estructura y ordenamiento hexagonal de la SBA-15 [39].

El proceso con el que comúnmente se obtiene la SBA-15 se le denomina método “hidrotérmico” debido que por lo regular se utiliza agua como solvente y temperaturas que oscilan entre 50 y 100°C, aunque existen variaciones de este método donde la síntesis de esta sílice la realizan a temperatura de 30°C y ambiente (~25°C) tal como lo desarrolló Gómez-Cazalilla y col., [40]. Las ventajas de método hidrotérmico son que se obtienen materiales con un alto grado de ordenamiento de mesoporos, superficies específicas y volúmenes de poros desarrollados y sus desventajas son que ocupan grandes cantidades a agua durante y después de la síntesis, además, del uso ácidos fuertes como ácido clorhídrico o sulfúrico, que a su vez generan residuos que deben ser tratados correctamente para evitar problemas de contaminación.

La SBA-15 por sí sola no presenta actividad catalítica sino que necesita una modificación de su estructura con metales o grupos funcionales, en donde la presencia elevada de grupos silanoles en las paredes del material actúan como puntos de anclaje, o mediante procesos de injerto o intercambio iónico puede ocurrir la sustitución isomorfa del silicio tetravalente por un metal de menor valencia, generando sitios ácidos Brønsted y Lewis, mientras que cationes metálicos alcalino/alcalinotérreos puede dotar de propiedades básicas a estos mismos materiales, estos procesos son llamados post-síntesis [41]. Por otro lado, también existe procesos donde la incorporación de metales ocurre durante el proceso de formación de la sílice y de esta manera quedan incluidos dentro de la red estructural de la SBA-15, a estos procesos se llama de síntesis directa o dopado [42 - 45].

Los procesos post síntesis son los más usados, en estos primero se crea la estructura porosa y posteriormente se modifica; la impregnación es la más utilizada y consiste en dispersar una fase metálica sobre la superficie de la sílice; aunque se obtienen catalizadores altamente activos presenta algunas desventajas, por ejemplo si durante este proceso el depósito no es uniforme se pueden formar grandes aglomerados y bloquear la entrada de los poros reduciendo drásticamente la superficie específica, además de disminuir la actividad ya al no lograrse una buena dispersión metálica la cantidad de sitios activos disponibles se reduce.

Para solucionar los problemas de la impregnación y simplificar los procedimientos de preparación de los catalizadores, la síntesis directa de metales sustituidos en la sílice es una buena opción, ya que se evita el bloqueo de poros y se puede lograr una excelente distribución de especies metálicas en la red estructural de la SBA-15, existen muchas investigaciones que emplean esta metodología, por ejemplo, *Li y Col.*, realizaron la síntesis directa de Al incorporado en la SBA-15 en condiciones ácidas [42], mientras que *Ying Li y Col.*, llevan a cabo la preparación directa de Fe sustituido en SBA-15 en condiciones ácidas débiles [44], ambos materiales con alto grado de ordenamiento de poros logrando la incorporación de los metales en la sílice y generando sitios activos ácidos de diferente naturaleza.

1.4 Auto-ensamblaje Inducido por Evaporación

Existe otro método de síntesis diferente al hidrotérmico para obtener materiales con ciertas características de porosidad, superficie específica, además de obtener también catalizadores en un solo paso. Este método es el Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación (EISA por sus siglas en inglés), que permiten la obtención de catalizadores de manera directa por una ruta fácil de síntesis y evita el uso de grandes cantidades de ácidos y agua, en adición no necesita equipo sofisticado lo que reduce el consumo de energía, además que el proceso de formación se lleva a condiciones ambientales de presión y temperatura [46, 47].

En general, el método de EISA para sintetizar materiales mesoestructurados consiste en la mezcla del agente estructurante (Pluronic P123) con un alcohol, etanol o metanol para disolverlo, posteriormente se agrega la fuente de silicio por lo general TEOS junto cantidades muy pequeñas de agua y ácido (menos de un mililitro). Las condiciones ácidas necesarias para

la completa hidrólisis del TEOS se generan de la pequeña cantidad de ácido agregado y de la sal precursora (en el caso del dopado con algún metal), después de un proceso de agitación de la mezcla se evapora el solvente a condiciones de presión y temperatura atmosféricas, durante este proceso de evaporación se lleva a cabo el auto-ensamblaje de la fase orgánica con la inorgánica, es decir, la formación de micelas y el depósito del silicio sobre estas, que conforme se va secando se forma un gel hasta obtener un material sólido en forma de una membrana depositada en el recipiente donde se llevó a cabo el secado, después del secado el material formado se retira del recipiente y se calcina para eliminar la fase orgánica y finalmente obtener la SBA-15 pura, este proceso se muestra en la figura 1.5.

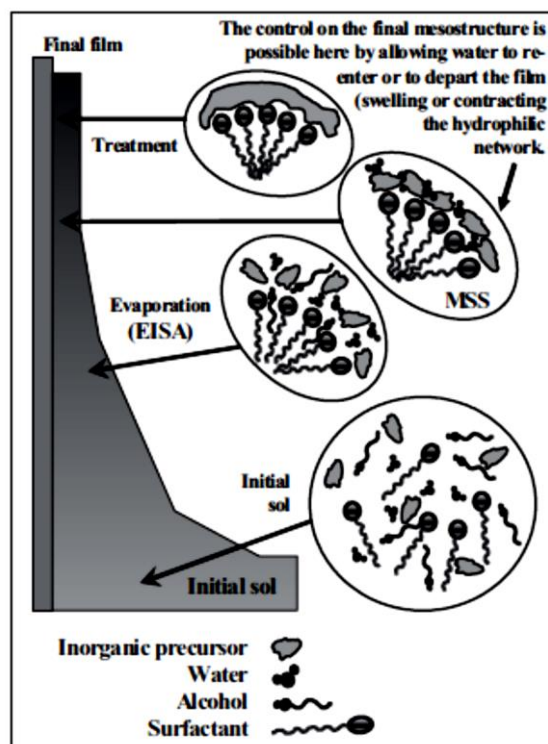


Figura 1.5 Proceso de formación materiales meso-estructurados por el método EISA [46].

Para el caso del dopado o síntesis directa de una sílice mesoporosa con un metal, después de la disolución del agente estructurante, junto con la fuente de silicio se agrega la sal precursora

del metal a dopar, por lo que cuando inicia el proceso de formación el silicio se va ensamblando junto con el metal, quedando este dentro de la red estructural.

Como se menciona anteriormente las cantidades de agua y ácido son muy pequeñas con lo cual se reduce drásticamente la cantidad de residuos, por otro lado, después del secado a temperatura ambiente y material se puede calcinar, con lo que se evitan las etapas de filtración y lavado donde se usaban grandes cantidades agua y energía, con lo cual el método EISA, representa un método fácil de realizar y es más amigable con el ambiente comparado con el método hidrotérmico.

Por este método de síntesis se han obtenido diferentes tipos de catalizadores de manera directa usando la SBA-15 como material base, por ejemplo, Zhang y col., sintetizaron directamente SBA-15 con diferentes cantidades de Fe donde obtuvieron materiales meso-estructurados con excelentes características texturales, y que fueron probados en la reacción de hidroxilación de fenol para obtener dihidroxibenceno con buenos resultados [48]. Así mismo, Wang y col., obtuvo compositos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ por este método obteniendo arreglo hexagonales y cúbicos de poros, cambiando el agente estructurante en la síntesis, además los materiales presentaron superficies y volúmenes de poro desarrollados y uniformes en tamaño [49].

Wang y col., llevaron a cabo la incorporación de Al y estaño (Sn) en SBA-15, consiguiendo obtener materiales con alto grado de ordenamiento hexagonal de poros y buena formación de su estructura, además, observaron que la calidad estructural del material depende de la cantidad de metal dopado, ya que con cierto contenido de la sal precursora se crean las condiciones de acidez necesarias para lograr la completa hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) y de silicio, favoreciendo la mejor condensación entre el silicio, el agente estructurante y metal, creándose un material con excelente ordenamiento de poros de largo alcance [50, 51]. Por otro lado, Zhang y col., sintetizó catalizadores de Cu dopado en SBA-15, que mostraron muy buenas características texturales y estructurales, además mostraron actividades catalíticas en la hidroxilación de fenol superiores a partículas de óxido de cobre (CuO) [52].

Por este método también se han obtenido otros tipos de materiales con diferentes propiedades catalíticas, fotocatalíticas y de adsorción, por ejemplo: Soller-Illia y col., obtuvo

titania mesoporosa [53], Yan y col., sintetizó SiO_2 con ácido 12-fosfotunstónico [54], Miao y col., sintetizó oxofosfatos de zirconio mesoporosos dopados con diferentes metales de transición [55], y Xu y col., obtuvo zirconia (ZrO_2) mesoporosa dopado con cerio [56].

1.5 Conversión de 2-Propanol

La conversión de 2-Propanol es una reacción de prueba que brinda información sobre la actividad catalítica de un material. Se ha utilizado mucho desde hace varios años para caracterizar las propiedades ácido-base de un catalizador, debido a la facilidad de realizarla, interpretarla y la información que se puede obtener de ella.

Generalmente en esta prueba pueden ocurrir dos tipos de reacción de acuerdo con el tipo de sitios activos en la superficie del material, la deshidratación para producir propeno sobre sitios ácidos o pares ácido-base donde los sitios ácidos poseen mayor fuerza [57, 58] y la deshidrogenación para obtener acetona sobre sitios pares ácido-base donde los sitios básicos tienen mayor fuerza [59, 60], aunque es también posible la formación de isopropiléter por una reacción bimolecular, involucrando sitios de gran fuerza ácida [61, 62], estas reacciones se muestran en las figuras 1.6 a 1.9 donde A y B significan sitios ácidos y básicos respectivamente:

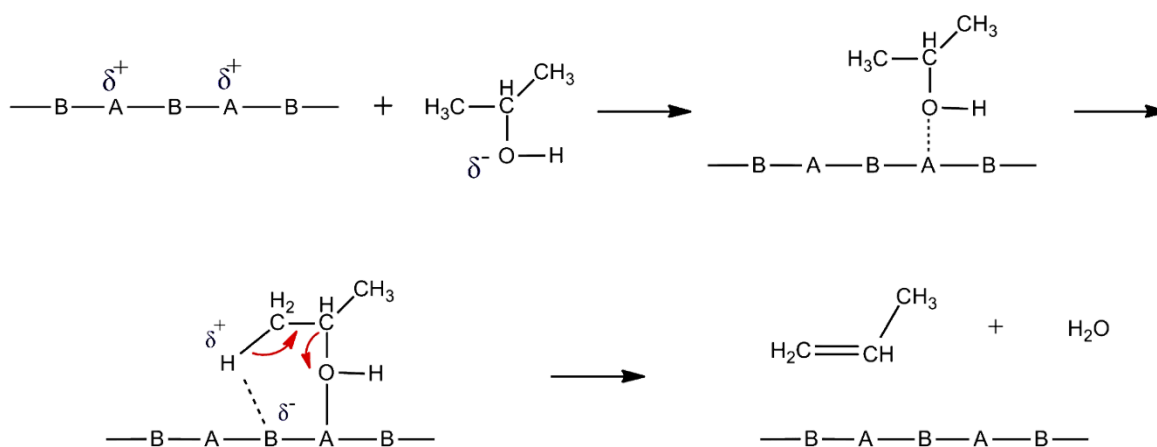


Figura 1.6 Mecanismo para la deshidratación del 2-propanol sobre sitios ácidos tipo Lewis de un catalizador sólido [63].

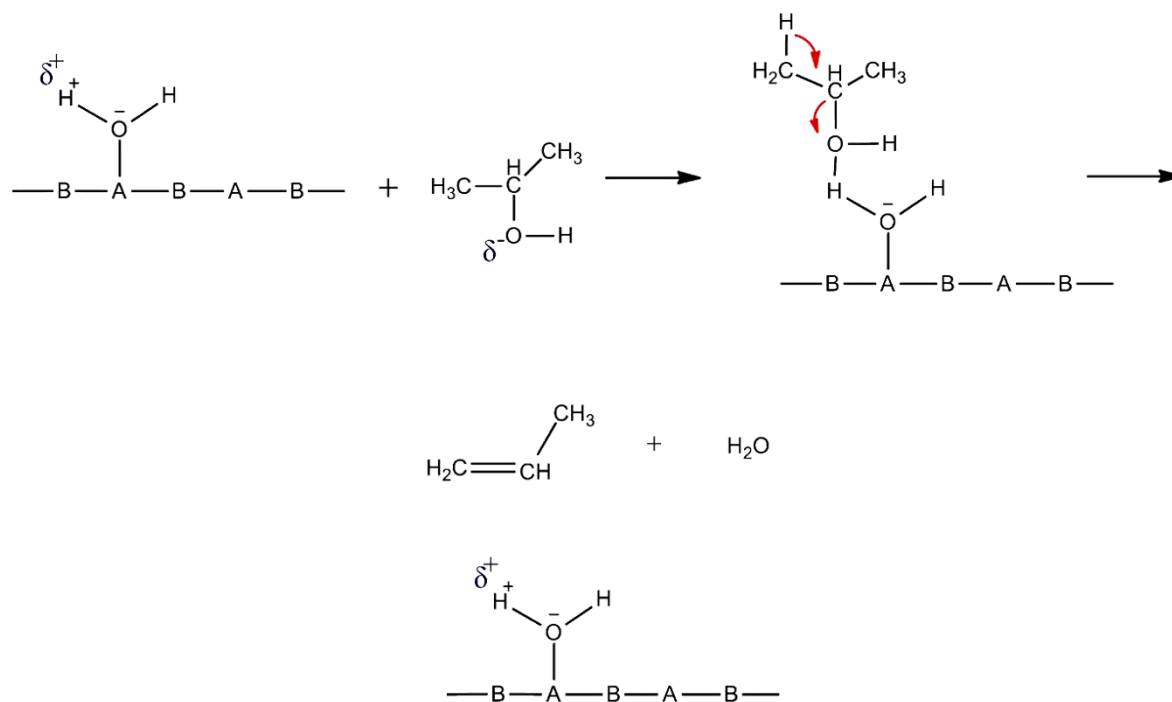


Figura 1.7 Mecanismo para deshidratación de 2-propano sobre un sitio ácido tipo Brønsted-Lowry de un catalizador sólido [63].

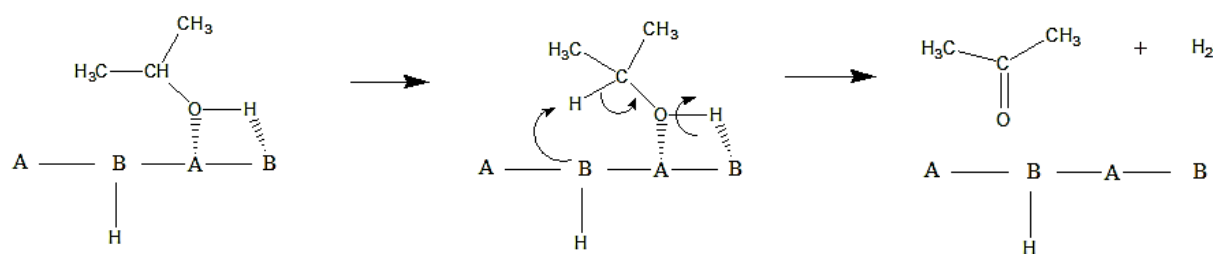


Figura 1.8 Mecanismo para deshidrogenación del 2-propanol sobre sitios básicos de un catalizador sólido [63].

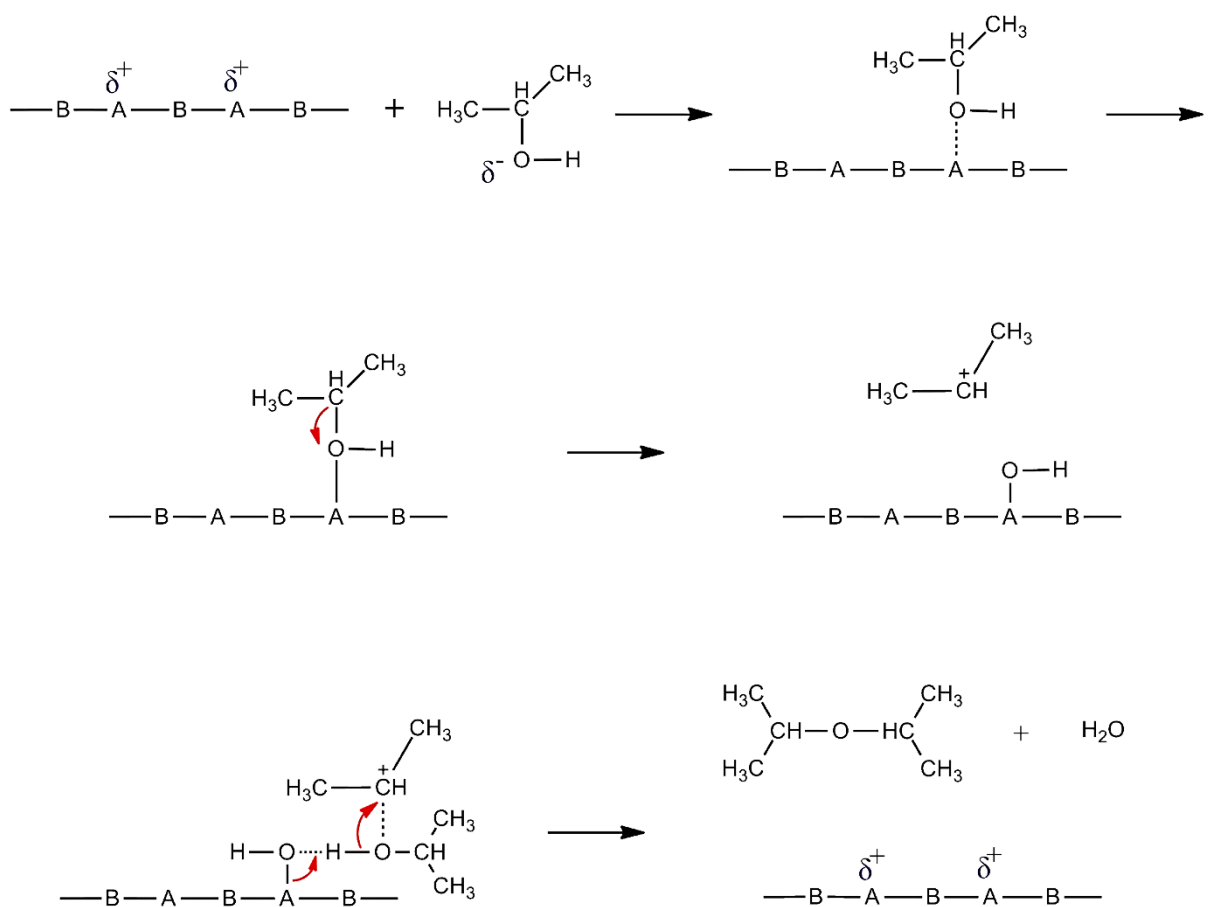


Figura 1.9 Mecanismo para la obtención de éter isopropílico en la reacción de conversión del 2-propanol [63].

1.6 Cuantificación de H_2S

Existen algunos inconvenientes al trabajar con el H_2S debido a sus características como son: gas muy venenoso en pequeñas concentraciones, altamente corrosivo para el sistema y equipos donde tenga contacto, y que a su vez genera otros problemas por ejemplo en la eliminación o neutralización del H_2S no reaccionado, y la cuantificación de la cantidad de H_2S reaccionado.

Para la eliminación del H_2S existen diferentes métodos, que en general pueden ser reversibles e irreversibles, los primeros involucran compuestos (alcanolaminas) que funcionan

como absorbentes y donde el H_2S se puede adsorber y desorber, lográndose la regeneración del absorbente por lo regular por medio de calentamiento [64]. Mientras que los procesos irreversibles involucran la reacción del ion sulfuro del H_2S con un ion metálico para formar el sulfuro metálico correspondiente, los metales más usados para estos procesos son Zn, Cu y Fe, en estos procesos la formación del sulfuro metálico crea un precipitado [65, 66].

Por otro lado, para realizar la cuantificación del H_2S reaccionado o del H_2 y S producido en las reacciones de descomposición, pueden emplear diferentes metodologías, por ejemplo, realizar una titulación ácido-base de soluciones empleadas como absorbedores (mencionadas anteriormente), sin embargo, este método tiene la desventaja de no poder monitorear la reacción en tiempo real y sólo medir la cantidad total de H_2S que se descompuso durante toda la reacción.

El método más empleado para la cuantificación del H_2 obtenido, estequiométricamente el S producido y el H_2S convertido es usando cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (TCD). Debido a que el H_2S no puede ingresarse en altas concentraciones al equipo por el daño que puede ocasionar a este por la corrosión que provoca, no pueden realizar curvas de calibración, por lo que se usa el método del estándar interno, que consiste en cuantificar un compuesto desconocido relacionándolo con otro compuesto con concentración conocida y constante, es decir se ingresa un gas inerte de concentración conocida y que será constante en la entrada y salida del sistema reaccionante.

Este método lo usó Ahmed y Gupta [67] para la cuantificación de los compuestos del gas de síntesis, usando N_2 como gas de referencia, mientras que Burra y col., lo usaron para calcular la cantidad de H_2 obtenido en la descomposición de H_2S , usando He como gas de referencia [21]. En estos trabajos mencionados, el procedimiento consistió en relacionar la cantidad del gas de referencia de concentración fija con la concentración de los gases en estudio que si van variando con respecto del tiempo.

Por otro lado, durante la cuantificación de diferentes compuestos por cromatografía de gases por el método del estándar interno, nos enfrentamos a otro problema, la sensibilidad y respuesta de los compuestos analizados, esto es que, los gases mostrarán diferentes respuestas, aunque sean medidos en las mismas cantidades y condiciones cromatográficas de análisis, es decir si analizamos cantidades iguales de etanol y CO_2 , sus señales cromatográficas serán muy

diferentes en tamaño (área y altura de pico), debido a estos se deben calcular factores que ayuden a corregir las señales obtenidas y así realizar una cuantificación con mejor exactitud.

Existen trabajos donde se reportan factores de respuesta calculados con cromatógrafos de gases con Detector de Flama Ionizada (FID) y Detector de Conductividad Térmica (TCD), como Dieltz que reporta los factores de respuesta de una gran cantidad de compuestos [68], estos factores reportados son empleados directamente en diferentes trabajos [69, 70].

Los factores de respuesta se pueden calcular bajo diferentes metodologías, por ejemplo, con los trabajos de Scanlon y Willis [71] y Musumarra y col., [72], en donde se toma un compuesto como estándar de referencia y los demás serán los compuestos problema, de esta manera se realizan diferentes mediciones a diferentes concentraciones del compuesto de referencia y problema y se relacionan con la ecuación (1.1).

$$FR_D = \frac{(C_{STD}) \times (\text{Área compuesto})}{(C_{Compuesto}) \times (\text{Área del STD})} \quad (1.1)$$

Dónde:

FR_D: Factor de respuesta divisor

C STD: Concentración molar de compuesto estándar de referencia

Área del STD: Área cromatográfica del compuesto estándar de referencia

C Compuesto: Concentración molar del compuesto problema

Área compuesto: Área cromatográfica del compuesto problema

FR divisor quiere decir que las áreas cromatográficas obtenidas en cualquier análisis para los compuestos problema se deben dividir entre este factor, para el caso del compuesto de referencia no es necesario aplicar este factor para corregir el área cromatográfica debido a que su factor sería igual a 1.

II. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar fisicoquímicamente catalizadores de Al, Co, Fe y Ni dopados en sílice mesoporosa tipo SBA-15 por el método EISA y estudiar su actividad catalítica en la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de sulfuro de hidrógeno.

2.1 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar sílice mesoporosa tipo SBA-15 y dopada con Al, Co, Fe y Ni en diferentes relaciones molares metal/Si por el método EISA.
- b) Caracterizar los materiales sintetizados por adsorción de N₂, Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de dispersión de Rayos X (EDS), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Espectroscopía de UV-Vis con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD), Reducción a Temperatura Programada con H₂ (TPR-H₂) y Determinación del Contenido Metálico por Absorción Atómica (AA).
- c) Diseñar y construir un sistema catalítico para realizar la caracterización catalítica (ácido – base) de los materiales por medio de la reacción de conversión de 2-propanol.
- d) Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de conversión de 2-propanol usando los catalizadores sintetizados, así como las condiciones cromatográficas para realizar la identificación de reactivos y productos.
- e) Diseñar y construir un sistema donde se pueda llevar a cabo la descomposición catalítica de H₂S a diferentes temperaturas.
- f) Encontrar las condiciones óptimas para la descomposición de H₂S para obtención de H₂: temperatura, flujo, cantidad de catalizador y flujos de reactivos,

- g) Realizar las pruebas catalíticas de los materiales para la obtención de H_2 a partir de la descomposición del H_2S , con la finalidad de encontrar los catalizadores con los mejores resultados.

III. Metodología

3.1 Reactivos y gases usados

Tabla 3.1 Reactivos usados para la síntesis de la SBA-15 y dopada con Al, Co, Fe y Ni.

Reactivo	Fórmula Química	Marca	Pureza
Pluronic P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Sigma Aldrich	98.0%
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Merck	99.0%
Tetraetil Ortosilicato	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	Sigma Aldrich	99.0%
Ácido Clorhídrico	HCl	J.T. Baker	99.0%
Cloruro de Hierro Hexahidratado	FeCl ₃ ·6H ₂ O	Merck	99.0%
Cloruro de Aluminio Hexahidratado	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Meyer	99.0%
Cloruro de Cobalto Pentahidratado	CoCl ₂ ·5H ₂ O	Meyer	99.0%
Cloruro de Níquel Hexahidratado	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Merck	99.5%

Tabla 3.2 Gases empleados en las pruebas catalíticas y en la cuantificación de reactivos y productos en las reacciones por cromatografía de gases.

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza
Nitrógeno	N ₂	INFRA	Grado cromatográfico
Hidrógeno	H ₂	INFRA	Grado cromatográfico
Nitrógeno – Sulfuro de Hidrógeno	N ₂ – H ₂ S	INFRA	Grado cromatográfico

Argón	Ar	INFRA	Grado cromatográfico
Aire Extra-Seco	-	INFRA	Grado cromatográfico

3.2 Síntesis de Materiales

Se sintetizó SBA-15 pura y dopada con Al, Co, Fe y Ni por el método de Auto-Ensamblaje Inducido por Evaporación (EISA, siglas en inglés) reportado por Wuan y Liu [49 – 51]. En la figura 3.1 se observa el procedimiento de síntesis de la sílice SBA-15 pura (a) y dopada con los metales (b) en este caso se muestra la sílice dopada con Fe, donde la diferencia entre estos es que para el dopado no se usa ácido clorhídrico (HCl) y se agrega la cantidad correspondiente de la sal precursora del metal a dopar.

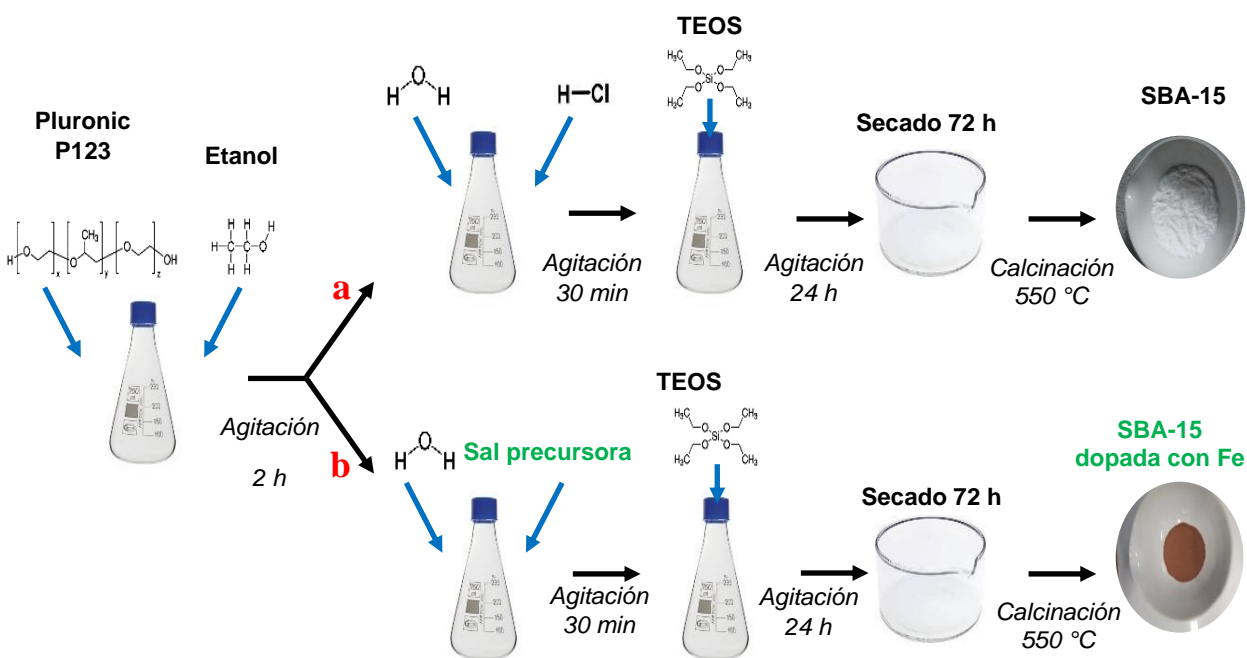


Figura 3.1 Diagrama general de la síntesis de SBA-15 pura (a) y dopada con Fe (b) por método EISA.

En todos los casos los materiales sintetizados se les asignó la siguiente nomenclatura **XM-SBA-15**, donde M es el metal dopado y X es la relación molar entre M/Silicio.

Las relaciones molares M/silicio fueron 0.01, 0.05 y 0.10, teniendo los materiales que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Catalizadores sintetizados por el método EISA.

Nombre	Composición química	Relación molar M/Si
SBA-15	Si, O	0.00
0.01Al-SBA-15	Al, Si, O	0.01
0.05Al-SBA-15	Al, Si, O	0.05
0.10Al-SBA-15	Al, Si, O	0.10
0.01Fe-SBA-15	Fe, Si, O	0.01
0.05Fe-SBA-15	Fe, Si, O	0.05
0.10Fe-SBA-15	Fe, Si, O	0.10
0.01Co-SBA-15	Co, Si, O	0.01
0.05Co-SBA-15	Co, Si, O	0.05
0.10Co-SBA-15	Co, Si, O	0.10
0.01Ni-SBA-15	Ni, Si, O	0.01
0.05Ni-SBA-15	Ni, Si, O	0.05
0.10Ni-SBA-15	Ni, Si, O	0.10

3.3 Caracterización fisicoquímica y catalítica de los catalizadores

3.3.1 Determinación de la concentración real de los metales

Para determinar la cantidad real del metal dopado en cada catalizador se llevó a cabo una digestión ácida de los materiales y posteriormente la solución resultante se analizó con un espectrómetro de absorción atómica (AA), el procedimiento se describe a continuación:

- a. Se pesaron 0.0250 g de catalizador y colocaron en vaso de precipitados de plástico.
- b. Se colocó el material pesado en baño térmico a 80°C.
- c. Se agregaron 3 mL de ácido fluorhídrico (HF) y 3 mL de ácido clorhídrico (HCl) y se pusieron en agitación la mezcla con una barra magnética.
- d. Se observó si se disolvió el material completamente, en caso contrario se debe agregar más HF y HCl en la misma proporción 1:1.
- e. Se enfrió y aforó la muestra con agua desionizada a 25 mL.
- f. Se analizó la muestra con espectrómetro de absorción atómica marca Varian modelo GBC 932 AA.
- g. En caso de no analizar la disolución al momento, se almacenó herméticamente la muestra en recipiente de plástico en refrigeración a 4°C.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X a bajo ángulo para todos los materiales se llevó a cabo en el equipo marca Bruker modelo D8 Discover, el cual utilizó radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, un voltaje de 40 KV, una intensidad de 30 mA y un tamaño de paso de 0.02 en el rango de ángulo bajo $0.5^\circ < 2\theta < 5^\circ$.

Los análisis por DRX a ángulo alto para los materiales con Al, Fe y Co, se llevaron a cabo en un equipo marca Bruker modelo D8 Advanced donde la radiación utilizada fue de $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$, un tamaño de paso de 0.04 y en el rango de $5^\circ - 80^\circ$. Mientras que los materiales con Ni se analizaron con un equipo marca Bruker modelo D2 PHASER, con detector LYNXEYE, donde la radiación utilizada fue de $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, voltaje de 30 kV, corriente de 10 mA, un tamaño de paso de 0.04 y en el rango de $5^\circ - 80^\circ$.

3.3.3 Caracterización textural por adsorción de N₂

Se realizó la medición de las isotermas de adsorción – desorción de N₂ a -196°C en un equipo de adsorción modelo BELSORP-mini II, marca Microtac. Previo a la medición las muestras se sometieron a proceso de degasificación a 250°C por 24 h en alto vacío.

La superficie específica se calculó con el modelo BET (Branauer–Emmet–Teller), ajustando los datos obtenidos de la rama de adsorción en el intervalo de presión relativa (P/P₀) de 0.05 - 0.25. y se calculó la distribución de tamaño de poro por método BJH (Barret–Joyner–Halenda), usando los datos de la rama de desorción.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizó el análisis morfológico de los materiales usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-7800 F, con filamento de tungsteno como fuente de electrones y operando a alto vacío. Se realizaron diferentes aumentos que variaron de x3000 hasta x20000, con un detector tipo LED, una intensidad de corriente de 5 kV y un ancho de rejilla de 9.66 mm.

Además, con este mismo equipo se llevó a cabo un análisis elemental por medio de la técnica de Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS), realizando un barrido por diferentes zonas, con lo que nos permitió calcular las relaciones molares de los metales dopados en los catalizadores.

3.3.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur en un rango de medición de 400 – 4000 cm⁻¹. Los materiales se prepararon con bromuro de potasio (KBr), para esto 0.100 g de KBr se mezclaron con 0.003 g de material, previamente el KBr y los materiales fueron secados a 70°C por 12 h antes de la medición.

3.3.6 Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

La determinación de las especies metálicas presentes en los catalizadores sintetizados y la incorporación de los metales en la estructura de la sílice se hizo por espectrometría UV-Vis por Reflectancia Difusa para polvos, donde se utilizó un equipo marca Varian modelo Cary 300 y se llevó a cabo un barrido de 200 – 800 nm.

3.3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

El estudio de la reducción a temperatura programada se llevó a cabo en el mismo sistema donde se realizaron las reacciones de descomposición de H₂S y que se muestra en la sección 3.9 y en las figuras 3.3 y 3.4. Al sistema mostrado en esas figuras se le hicieron unas algunas modificaciones para que se pudiera realizar este proceso que se describe a continuación:

1. Se colocan 100 mg de catalizador en un reactor de cuarzo, éste se coloca dentro de un horno tubular que controla la temperatura.
2. Se abre el flujo N₂ a 60 ml min⁻¹ pasando por todo el sistema catalítico por 30 min para arrastrar el aire y crear una atmósfera inerte, posteriormente se mezcla el N₂ con una corriente de 8.5 ml min⁻¹ de H₂ dejándose estabilizar la mezcla por 60 min.
3. Enseguida, comienza el calentamiento del reactor hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, una vez alcanzada la temperatura se mantiene por 2 h y luego se enfría manteniendo solo la corriente de N₂ hasta una temperatura de aproximadamente 150°C.
4. La cuantificación del H₂ consumido durante el proceso de TPR se realizó con un cromatógrafo de gases marca Varian modelo CP-3800, con un detector de conductividad térmica (TCD) y usando una columna empacada Haysep Dip 60/100 de 9 pies de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro interno.

3.3.8 Conversión de 2-propanol.

Para llevar a cabo la conversión catalítica de 2-propanol se diseñó y construyó el sistema catalítico que se muestra en la figura 3.2. El sistema está construido con tubería y válvulas de acero inoxidable, un saturador de vidrio y un reactor de cuarzo. En primer lugar, está colocado

el saturador donde se deposita 2-propanol líquido y a través del cual fluye una corriente de N₂ que arrastra los vapores del reactivo, a su vez el saturador se encuentra dentro de un baño térmico con hielo y agua para mantener una temperatura constante de 14°C y de esta manera controlar la presión de vapor del 2-propanol. Enseguida, se encuentra un controlador de dirección del flujo, el cual tiene la función de enviar el flujo sólo de N₂, 2-propanol o la mezcla N₂ - 2-propanol hacía el reactor y/o hacía el cromatógrafo de gases.

Posteriormente sigue la sección de reacción donde se encuentra un reactor de cuarzo en el que se deposita el catalizador, el reactor está colocado dentro de un horno para controlar la temperatura de reacción. Y por último se encuentra el cromatógrafo de gases donde se hace la identificación y cuantificación de los compuestos involucrados en la reacción.

La identificación del reactivo y productos se realizó con un cromatógrafo Perkin Elmer XL con Detector de Flama Ionizada (FID), usando una columna empacada Porapak N 80/100 Mesh de 6 pies y 1/8 de pulgada de diámetro interno.

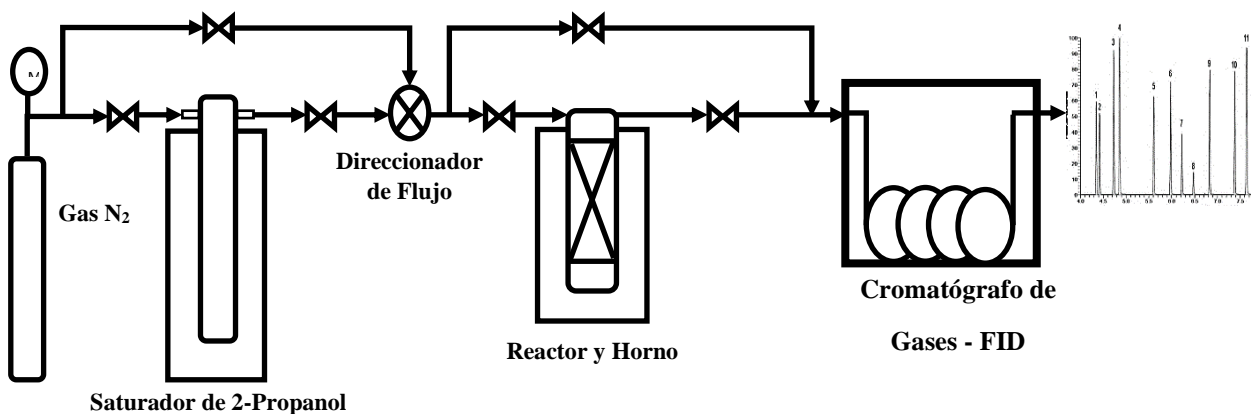


Figura 3.2 Diagrama general de sistema catalítico para la conversión de 2-Propanol.

Las condiciones para llevar a cabo la cinética de reacción de la conversión del 2-propanol son las siguientes:

- Temperatura de reacción: 300°C

- Masa de catalizador: 50 mg
- Flujo de 2-Propanol-N₂: 60 mL min⁻¹
- Temperatura del saturador: 14°C

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción a diferentes temperaturas donde se calculó la conversión y velocidad de reacción usando las ecuaciones que se muestran más adelante. Con esta información se utilizó la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación 2.1) para calcular la Energía de Activación (E_A), usando en lugar de la constante de velocidad, directamente la velocidad de reacción a las diferentes temperaturas, esta metodología para calcular E_A ha sido ampliamente usada por otros autores en esta reacción [58 – 62].

$$\ln V = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (2.1)$$

Donde,

V: Velocidad de reacción (mol min⁻¹ g⁻¹)

A: Constante de Arrhenius

E_A : Energía de Activación (J mol⁻¹)

R: Constante universal de los gases ideales (J mol⁻¹ K⁻¹)

T: Temperatura de reacción (K)

La presión de vapor de saturación del 2-propanol se calculó con la ecuación de Antoine que se presenta a continuación (ecuación 2.2).

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.2)$$

Donde

P: Presión (Torr)

T: es la temperatura (°C)

A, B y C: Constantes para el 2-propanol, 8.117, 1580.92 y 219.63 respectivamente.

Para el cálculo de las conversiones de la reacción de descomposición de 2-propanol a propeno y acetona las áreas cromatográficas obtenidas para cada compuesto se tienen que corregir usando los factores de respuesta para compuesto, tal como se menciona en la sección 1.6 de este trabajo, por lo cual se llevó a cabo el cálculo de los F_R , para acetona, propeno y 2-propanol, tomando como compuesto de referencia al propeno, usando la ecuación 1.1 y bajo las siguientes condiciones cromatográficas de análisis:

- Flujo de He como gas acarreador: 30 ml min⁻¹
- Flujo de H₂ y aire para el detector FID: 45 ml min⁻¹ y 320 ml min⁻¹ respectivamente.
- Temperatura del detector 180°C
- Temperatura de la columna: 100°C
- Temperatura del inyector: 70°C

Una vez calculados los factores de respuesta las áreas cromatográficas se corrigieron con la ecuación 2.3, posteriormente con la ecuación 2.4 se obtienen los porcentajes de conversión calculados como porcentajes molares cromatográficos.

$$Ac = \frac{Acrom}{FR_D} \quad (2.3)$$

$$\%Conversion = \frac{Ac_i}{\sum_1^n Ac_i} \times 100 \quad (2.4)$$

Donde:

A_c: Área corregida

A_{Crom}: Área cromatográfica

FR_D: Factor de respuesta divisor

A_{Ci}: Área corregida del compuesto *i*

La velocidad de la reacción se calculó usando la ecuación 2.5.

$$V = \frac{F}{22400} \frac{P}{760} \frac{273}{T} \frac{1000}{m} \frac{\%C}{100} \quad (2.5)$$

Donde,

V: Velocidad de reacción (mol min⁻¹ g⁻¹)

F: Velocidad de flujo de N₂ (mL min⁻¹)

P: Presión parcial de vapor de 2-Propanol (torr)

T: Temperatura de reacción (°C)

m: Masa de catalizador (mg)

%C: Porcentaje conversión

Y finalmente la selectividad de los productos obtenidos se obtuvo con la siguiente 2.6.

$$\%S = \frac{\%C_i / M_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\%C_i}{M_i} \right)} \quad (2.6)$$

Donde

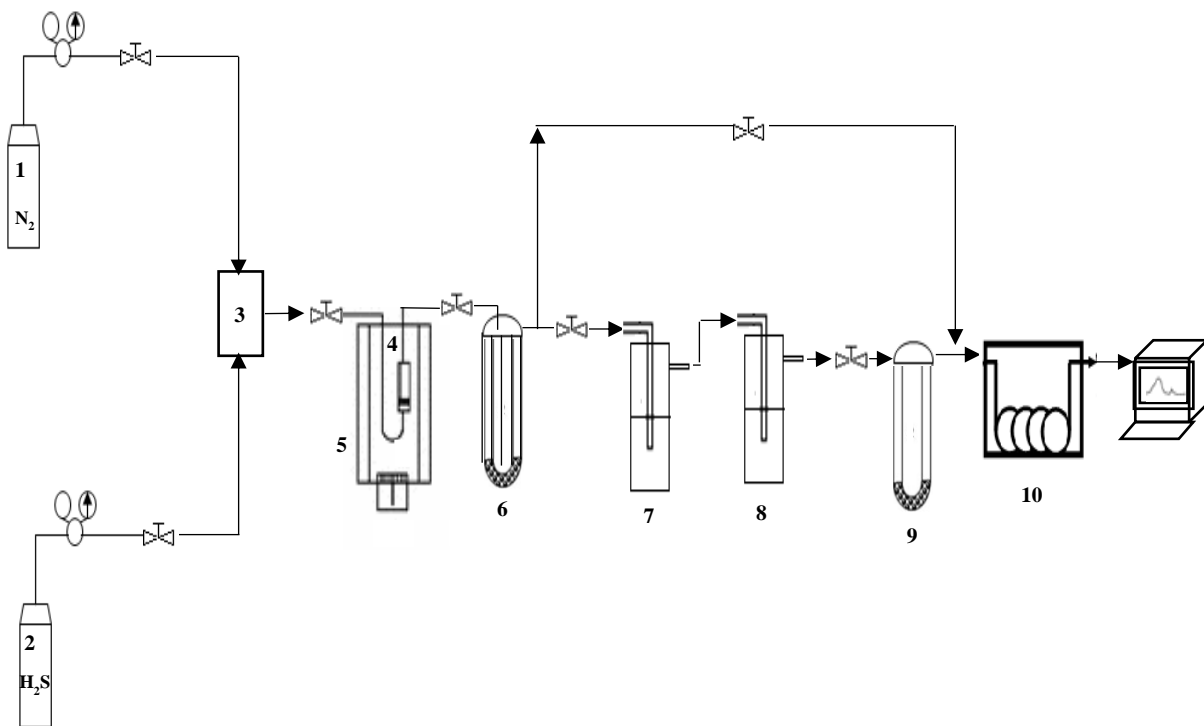
%S: porcentaje de selectividad

C_i: rendimiento del compuesto *i*

M_i: masa molar del compuesto *i*

3.3.9 Descomposición de H₂S

Para realizar la reacción de descomposición del H₂S se diseñó y construyó un sistema catalítico que se muestra en la figura 3.3, construido con tubería, válvulas y conexiones de acero inoxidable, mientras que los absorbedores están elaborados de vidrio (figura 3.3 – 6, 7, 8 y 9).



1.- Tanque de N₂, 2.- Tanque de H₂S, 3.- Mezclador, 4.- Reactor, 5.- Horno, 6.- Absorbedor de Alúmina, 7 y 8.- Absorbedores de Acetato de Zinc y Sulfato de Cobre, 9.- Absorbedor de sílica-gel, 10.- Cromatógrafo de gases.

Figura 3.3. Diagrama general de sistema catalítico para la descomposición de H₂S.

En la figura 3.4 se muestra una fotografía del sistema catalítico construido en el laboratorio.



Figura 3.4 Sistema catalítico para la descomposición de H_2S .

La reacción de descomposición de H_2S se llevó a cabo con todos los catalizadores oxidados, es decir sin ningún tratamiento previo y para los de mayor contenido del metal dopado, bajo un proceso previo de TPR- H_2 .

El procedimiento para realizar la descomposición de H_2S en los catalizadores oxidados y reducidos es el siguiente:

1. Se colocaron 100 mg de catalizador en el reactor y este dentro de un horno tubular, en seguida se abrió un flujo de 60 ml min^{-1} de N_2 a través del reactor con el catalizador.
2. Se calienta el reactor hasta una temperatura de 400°C y se mantiene estabilizando por 30 minutos.
3. Pasados los 30 minutos se abrió el flujo de H_2S (5% en balance con 95% N_2) a una velocidad de flujo de 20 ml min^{-1} , que se mezcló con la corriente de N_2 previamente abierta en el paso 1, en este instante comienza la reacción.
4. La reacción fue monitoreada por 120 minutos con un cromatógrafo de gases marca Varían, modelo CP-3800, un detector TCD y usando una columna empacada Haysep Dip 60/100 de 9 pies de longitud y 1/8 pulgadas de diámetro interno.

5. Después de los 120 minutos de reacción se cerró el flujo de H_2S y se incrementó la temperatura en $100^\circ C$ ($500^\circ C$) manteniendo el flujo de N_2 , cuando se alcanzó la temperatura se mantiene por 30 min para su estabilización.
6. Posteriormente nuevamente se abrió el flujo de H_2S e inició la reacción a esta temperatura, monitoreándola por 120 minutos con el cromatógrafo de gases.
7. El paso 5 y 6 se repiten para las temperaturas de 600, 700 y $800^\circ C$. Una vez realizadas las reacciones a las diferentes temperaturas, el catalizador se enfría y se recupera para su posterior análisis por DRX a alto ángulo.

Antes de llevar a cabo la cuantificación del H_2 producido, primero se calcula el factor de respuesta del H_2 y N_2 usando el mismo procedimiento de la descomposición de 2-propanol y usando la ecuación 1.1. Para esta reacción el compuesto de referencia usado fue el N_2 y el H_2 fue el compuesto problema. De esta manera el factor de respuesta para el N_2 será igual a 1 ya que es el mismo compuesto de referencia. Con estos factores de respuesta se corrigen las áreas cromatográficas obtenidas en cada medición con la ecuación 2.3 y posteriormente, con las áreas corregidas se obtienen los porcentajes molares cromatográficos con la ecuación 2.4.

Para la cuantificación de la cantidad de H_2 producido (rendimiento) en la reacción se utilizó el método del estándar interno, descrito en la sección 1.6 de este trabajo, para lo cual el gas de referencia que usado es N_2 , el cual es mezclado con H_2S , que a su vez también está en mezcla con N_2 (5% de H_2S) en el tanque de alimentación antes de la entrada al reactor, de esta manera el N_2 al ser un gas inerte no reacciona y su concentración se mantiene constante durante toda la reacción, mientras que el H_2S se descompone en H_2 y S , este último se queda condensado en la salida del reactor y el H_2 producido se envía junto con el N_2 hasta el cromatógrafo de gases.

Por otro lado, el H_2S no reaccionado se retiene en los absorbentes de acetato de zinc y sulfato de cobre, absorbentes que mostraron buena retención de H_2S , además que brindan información visual en caso que se saturen y el gas sea liberado dentro del laboratorio, pudiendo provocar problemas de intoxicación, de esta forma en el cromatógrafo de gases sólo se identifican y cuantifican N_2 e H_2 , cuyas áreas cromatográficas y concentraciones se relacionan

entre sí, lográndose calcular el rendimiento de H₂ como velocidad de flujo molar con la ecuación 2.7.

$$R_{H_2} = V_i \text{ molar } N_2 \times \frac{\% \text{ molar CG } H_2}{\% \text{ molar CG } N_2} \quad (2.7)$$

Donde,

R H₂: Rendimiento de moles de H₂ producido (mol min⁻¹)

V_i molar N₂: Velocidad molar de N₂ en la entrada al reactor (mol min⁻¹)

% molar CG H₂: Porcentaje molar cromatográfico de H₂

% molar CG N₂: Porcentaje molar cromatográfico de N₂

Con la cantidad de H₂ que se produce como velocidad molar en la salida (rendimiento) y conociendo la velocidad molar de entrada del reactivo al reactor, calculamos el porcentaje de conversión con la siguiente ecuación:

$$\%C_{H_2} = \frac{R_{H_2}}{N_i H_2 S} \quad (2.8)$$

Donde,

%C H₂: Porcentaje de conversión de H₂

R H₂: Rendimiento de moles de H₂ producido (mol min⁻¹)

N_i H₂S: Flujo molar inicial de H₂S (mol min⁻¹)

La velocidad de reacción para la descomposición de H₂S se calculó a partir del rendimiento, donde con este valor estamos obteniendo los moles de H₂ producidos por unidad de tiempo, así el rendimiento lo expresamos por masa de catalizador, como se ven en la ecuación 2.9.

$$VR = \frac{R H_2}{m} \quad (2.9)$$

Donde,

VR: Velocidad de reacción (mol h⁻¹ g⁻¹)

R H₂: Rendimiento de moles de H₂ producido (mol h⁻¹)

m: masa de catalizador

La energía de activación para esta reacción en los catalizadores se usó el mismo procedimiento de la conversión de 2-propanol, donde en la ecuación de Arrhenius linealizada (ecuación 2) se usó la velocidad de reacción a diferentes temperaturas en lugar de la constante de velocidad. La velocidad de reacción usada para cada temperatura fue la medida a los 120 min de reacción.

IV. Resultados y Discusión

4.1 Catalizadores de Al

4.1.1 Determinación del contenido de Al en los catalizadores Al-SBA-15

Las cantidades reales de los metales dopados con Al en la SBA-15 se reportan en la tabla 4.1, sólo fueron medidas por AA mediante la digestión ácida, debido a que por EDS durante los estudios por SEM, no fue posible su medición por cuestiones de tiempo. En esta tabla es posible observar en general que no hay grandes diferencias entre las cantidades determinadas por AA y la cantidad agregada para obtener las relaciones molares M/Si establecidas para la síntesis de los catalizadores de Al. Esto nos indica que el método de síntesis EISA no genera pérdidas significativas del metal dopado, posiblemente a que no existe la etapa de lavado en este proceso.

Tabla 4.1 Cantidades de Al dopado en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA.

Catalizador	Relación Molar Teórica M/Si	Relación Molar EDS M/Si	Relación Molar AA M/Si
0.01Al-SBA-15	0.01	N.D.	0.009
0.05Al-SBA-15	0.05	N.D.	0.045
0.10Al-SBA-15	0.10	N.D.	0.088

N.D. No determinado.

M: Metal dopado

4.1.2 Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Al-SBA-15

En la figura 4.1 se muestran los análisis por DRX a bajo ángulo de la SBA-15 pura y de los catalizadores de Al sintetizada por el método EISA, donde la sílice pura presentó picos de difracción pertenecientes a los planos d_{100} , d_{110} y d_{200} , en las posiciones 1.08° , 1.70° y 2.10° respectivamente, que se relacionan con el alto grado de ordenamiento hexagonal de poros a largo alcance en 2-D pertenecientes al grupo espacial $p6mm$ [73]. Estas señales con características

para este tipo de materiales, con lo que se comprueba la eficiencia del método EISA para obtener sílices mesoporosas tipo SBA-15.

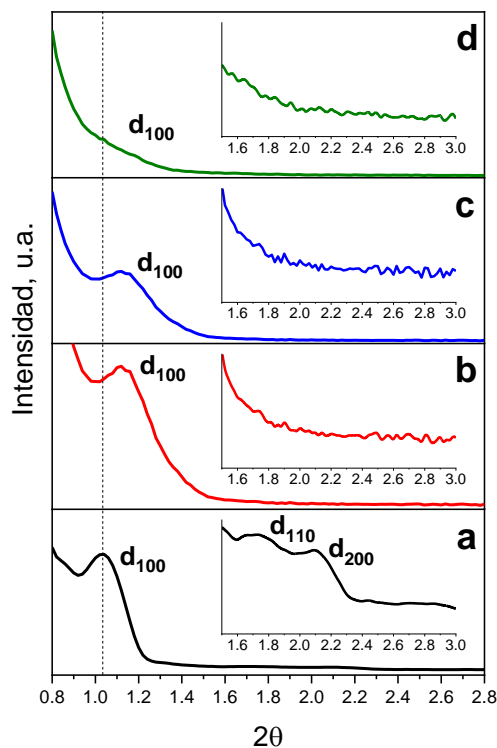


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Al-SBA-15, c) 0.05Al-SBA-15 y d) 0.10Al-SBA-15.

Por otro parte, los catalizadores 0.01Al-SBA-15 y 0.05Al-SBA-15 sólo mostraron la señal de plano d_{100} , que además disminuye su intensidad con el incremento de la cantidad de Al, esto puede ser debido a una alteración en el ordenamiento de los poros a causa de la incorporación del Al en la estructura de la sílice, con lo cual a mayores cantidades de Al mayor es la distorsión de la simetría del ordenamiento [74], así mismo se observa un desplazamiento de este pico hacia valores más altos en 2θ lo que nos habla de una reducción de la distancia interplanar, posiblemente debido a la disminución del tamaño de poro y/o al ensanchamiento de las paredes [75], y por otro último, el catalizador 0.10Al-SBA-15 no se observan señales de los planos de difracción lo que significa que para el este material se ha perdido el ordenamiento

hexagonal de los poros, a causa de la distorsión que causan los átomos de Al dentro de la red estructural de la sílice [74].

La figura 4.2 muestra los difractogramas ángulo alto de la SBA-15 dopada con Al, en la cual sólo se observa una señal ancha que inicia del 15° hasta 35° aproximadamente, que pertenece a sílice amorfa. No fueron detectadas señales de fases cristalinas de Al_2O_3 incluso en la de mayor contenido del metal, sólo un ligero desplazamiento del máximo de este pico a la derecha debido a la presencia de Al, este comportamiento se ha visto en este tipo de materiales dopados con Al, indicando que el metal quedó altamente dispersado en la superficie de la sílice o dentro de su red estructural sustituyendo los iones Si^{+4} por Al^{+3} , esto mismo reportó Bhangue y col., en su trabajo de síntesis directa de SBA-15 con diferentes contenido de Al, usando el método hidrotérmico [76].

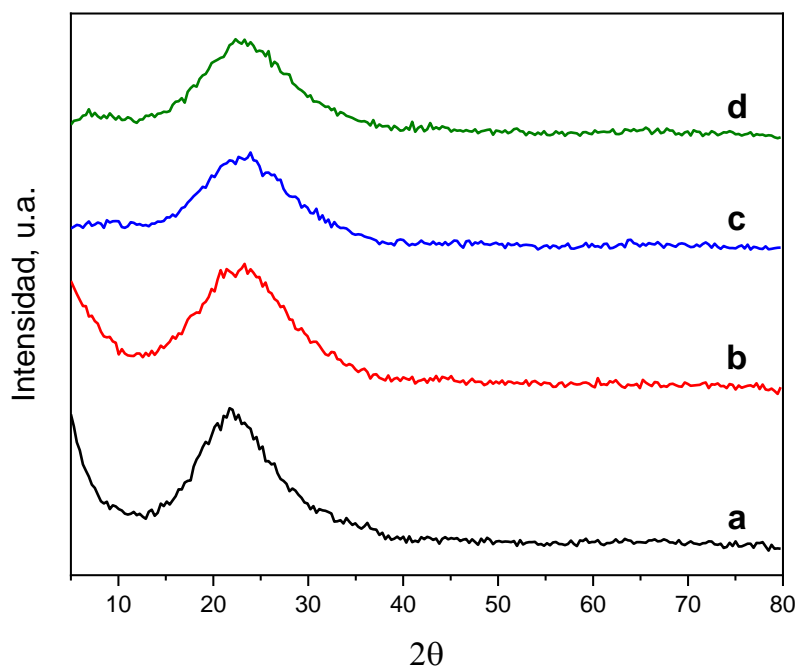


Figura 4.2 Difractogramas de rayos X a alto ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Al-SBA-15, c) 0.05Al-SBA-15 y d) 0.10Al-SBA-15.

Estos resultados nos indican que el método EISA para la síntesis de SBA-15 dopada con Al es eficiente a bajas cantidades, a altas concentraciones el metal causa distorsiones en la estructura que se refleja en el desordenamiento de los poros, lo cual no significa que no haya mesoporosidad, sino sólo un desordenamiento de estos, para afirmar esto los análisis texturales por adsorción de N_2 nos ayudarán a comprobarlo, estos estudios se analizan a continuación.

4.1.3 Caracterización textural por adsorción de N_2 de los catalizadores Al-SBA-15

El estudio de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores dopados de Al se muestran en la figura 4.3, donde es posible observar que todos presentan una isoterma tipo IV, que es característica de materiales mesoporosos, además presentan un lazo de histéresis tipo H1 que es encontrado en materiales con mesoporos cilíndricos y homogéneos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [77].

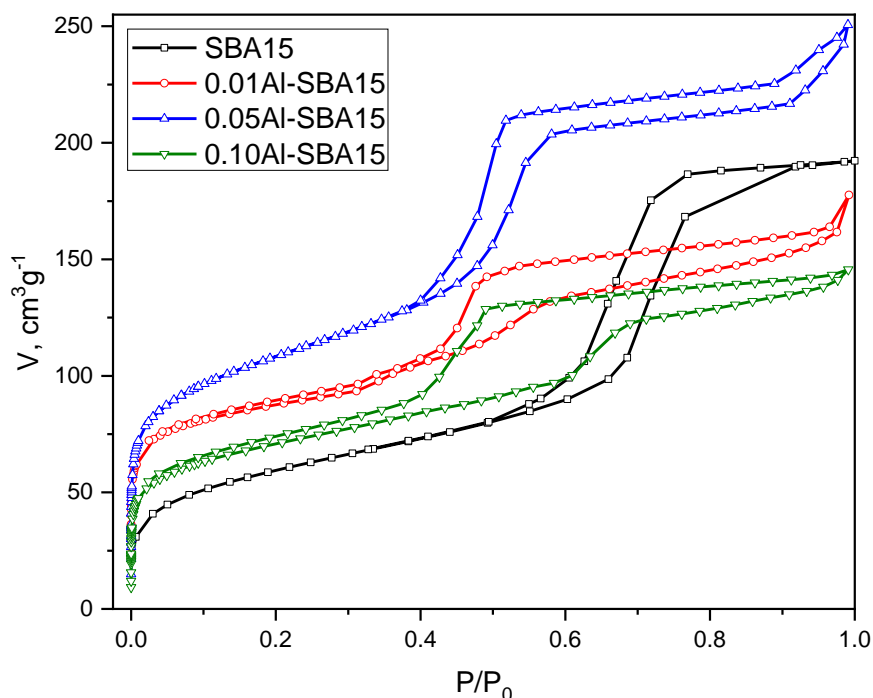


Figura 4.3 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Al.

De la misma manera en la figura 4.3 es posible observar que cuando se dopa la SBA-15 con el Al, hay un incremento en la capacidad de adsorción a presiones relativas de hasta 0.6 con respecto a la capacidad de la sílice pura, lo que se vería reflejado en un aumento en la porosidad y el incremento en la superficie específica. Esto se muestra en la tabla 4.2 donde se observa el aumento en la superficie cuando se agregó el Al y además también se ve que aumentó la superficie cuando pasó de la relación molar Al/Si de 0.01 a 0.05, no obstante, en el material con la mayor relación molar la superficie específica disminuyó, pero aún quedó por arriba de la sílice pura. Este comportamiento se debe a que la hidrólisis TEOS durante la síntesis está relacionada con la acidez de la mezcla y en el método de síntesis usado, la acidez es generada por la sal precursora del metal por esta razón se observó un incremento en la superficie al agregar el Al lográndose una mejor hidrólisis de la fuente de silicio y su ensamblaje durante el proceso de formación de los materiales [50, 51].

Tabla 4.2 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Al.

	$S_{\text{esp}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_P, \text{Å}$	$D_{\text{BJH}}, \text{Å}$	$V_P, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{100}, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$e, \text{Å}$
SBA-15	218.5	54.4	61.2	0.30	84.9	97.8	36.6
0.01Al-SBA-15	321.2	31.2	37.8	0.25	78.8	91.0	53.2
0.05Al-SBA-15	390.3	38.5	39.7	0.38	77.4	89.4	49.7
0.10Al-SBA-15	256.0	34.1	39.0	0.22	77.4	89.4	50.4

S_{esp} : Superficie específica, D_P : Diámetro promedio de poro, D_{BJH} : Diámetro de poro calculado por el método BJH, V_P : Volumen de poro, d_{100} : distancia interplanar calculada con la fórmula $d_{100} = \lambda / 2 \sin \theta$, donde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ y θ es el ángulo de difracción del plano d_{100} obtenido de los difractogramas a bajo ángulo, a_0 : Parámetro de red calculado con la fórmula $a_0 = 2d_{100}\sqrt{3}$ y e : Espesor de pared calculado con la fórmula $e = a_0 - D_{\text{BJH}}$.

Por otro lado, la disminución de la superficie en el catalizador de mayor contenido de Al puede ser debida a que, no todo el Al quedó dentro de la red estructural y una parte quedó fuera bloqueando parcialmente los poros y disminuyendo su diámetro, esto también es observado en

la tabla 4.2 donde los diámetros de poros calculados por el método BJH y el promedio reportan una disminución.

Así mismo, en la tabla 4.2 se observa que el 0.05Al-SBA-15 tiene el mayor volumen poro por arriba de la sílice pura y de 0.01Al-SBA-15 y 0.10Al-SBA-15, lo que es consistente con lo observado con la capacidad máxima de adsorción a presiones relativas cercanas 1.00 en las isothermas de adsorción de la figura 4.3. Por otro lado, se observa una disminución de la distancia interplanar y el parámetro de red, y un aumento en el espesor de pared de los poros lo cual también es consistente con el bloqueo de los poros y disminución del tamaño de estos, y a su vez con el desplazamiento del plano de difracción de d_{100} observado en la figura 4.1.

4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Al-SBA-15

En estudios realizados de la síntesis de SBA-15 por el método hidrotérmico se han reportado que este tipo materiales presentan morfologías bien definidas, por lo habitual en forma de filamentos homogéneos casi de la misma longitud. Aunque cambiando las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo de cristalización, pH) y/o agregando otros reactivos como asistentes de síntesis pueden obtener otras morfologías específicas como donas, esferas sólidas, discos, entre otras, sin perder la naturaleza mesoporosa y altamente ordenada [78].

En las imágenes de la figura 3.4 se observan las micrografías SEM de la SBA-15 pura, donde se aprecia que no se obtiene la morfología típica para este tipo de materiales obtenidos por el método hidrotérmico, en cambio sí se observan la formación de filamentos alargados, pero aglomerados formando partículas más grandes sin forma definida, dando la apariencia de rugosidades, además se observan partículas más pequeñas de diferente forma y tamaño sobre la superficie del mismo material, posiblemente formadas durante el proceso de trituración del material que provocó la ruptura de las partículas, formándose otra más pequeñas.

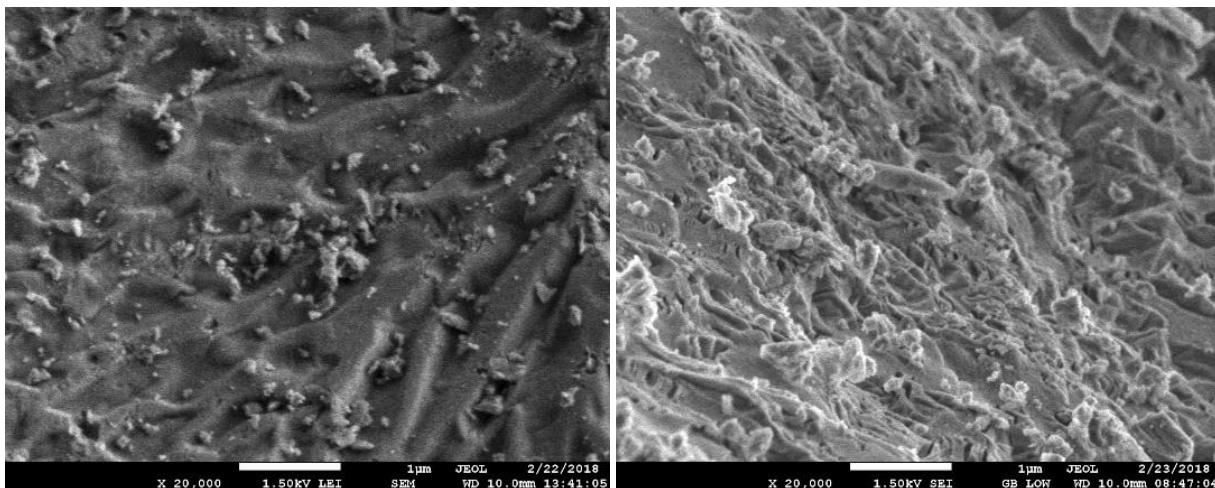


Figura 4.4 Micrografías SEM de sílice pura tipo SBA-15 obtenida por el método EISA a 20000x de aumento.

En las imágenes de la figura 4.5 se observan las micrografías SEM para los catalizadores con Al, en las cuales también es posible apreciar la formación de partículas más pequeñas de formas no definidas e irregulares y de filamentos que al igual que la sílice pura también se encuentran aglomerados formando partículas más grandes como se ve en ciertas zonas del material, además en otras partes de los materiales también se observan partículas grandes sin morfología definida. Al igual que para la sílice pura la formación de las partículas más pequeñas puede ser debida por el proceso de trituración para la obtención de estos catalizadores.

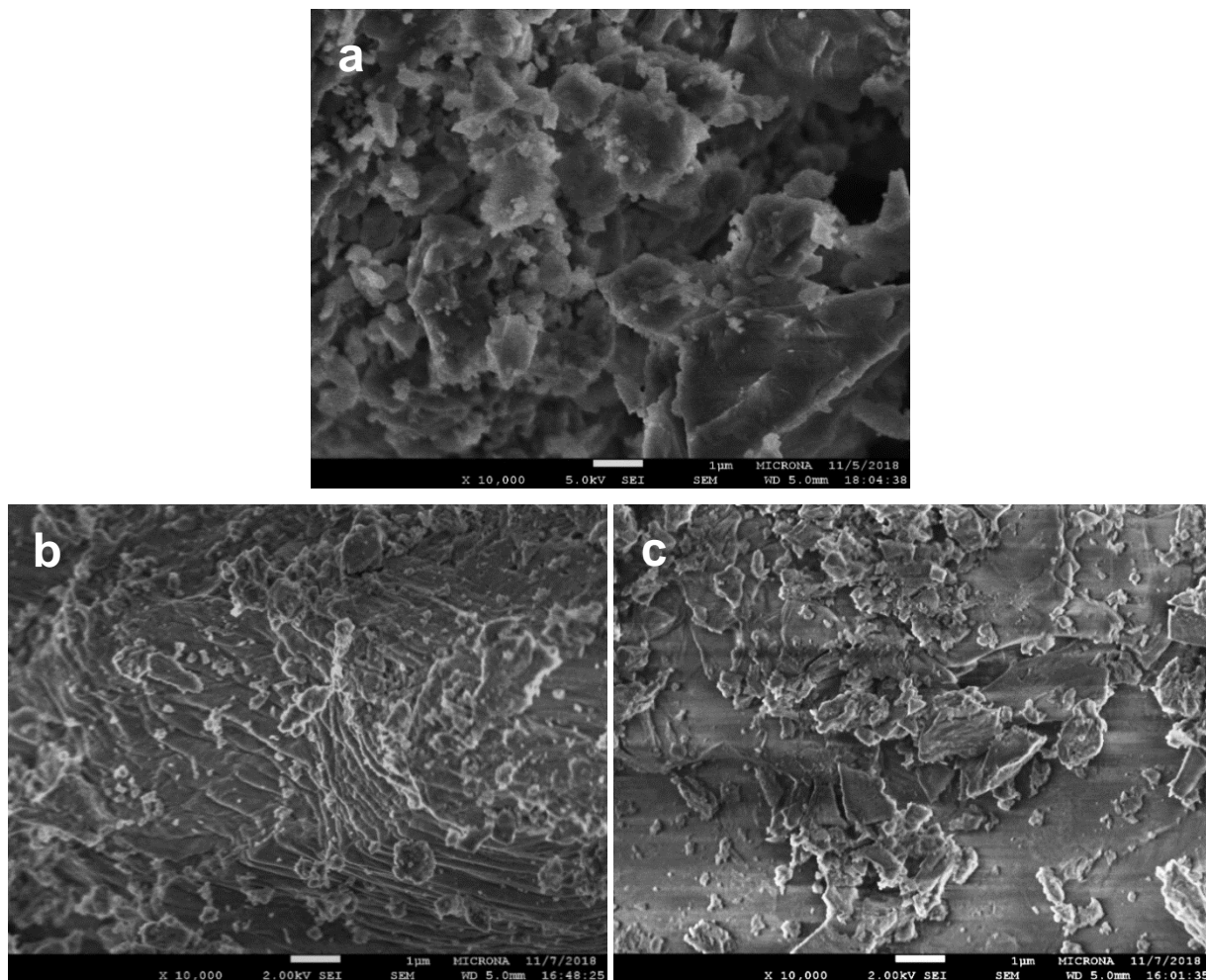


Figura 4.5 Micrografías SEM de los catalizadores de Al: a) 0.01Al-SBA-15, b) 0.05Al-SBA-15 y c) 0.10Al-SBA-15, obtenidos por el método EISA a 10000x de aumento.

4.1.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Al-SBA-15

En la figura 4.6 se observan los espectros de los catalizadores de Al y la SBA-15 pura. Todos los materiales presentan las bandas en 1080 cm^{-1} y 804 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica de los grupos Si-O-Si respectivamente, mientras que la vibración de flexión del este mismo grupo se observa en 460 cm^{-1} . La banda ancha en 3464 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos silanoles (Si-OH) y moléculas de

agua fisisorbidas, mientras que la banda 1641 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de los grupos Si-OH [79, 74].

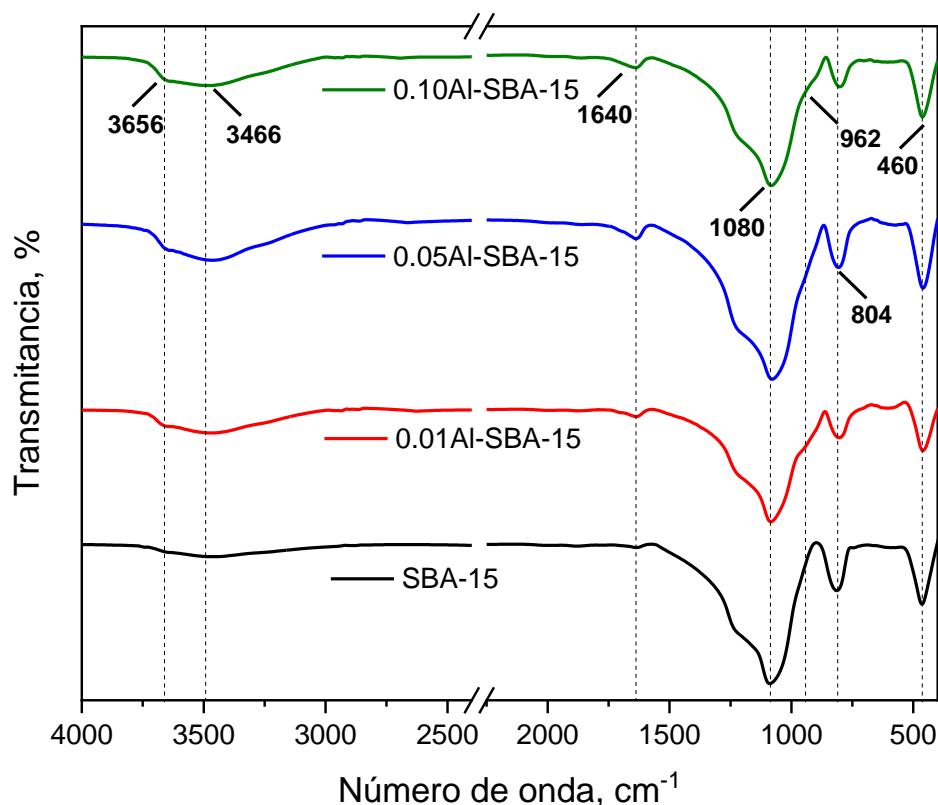


Figura 4.6 Espectros FTIR de los catalizadores de Al.

Para los catalizadores de Al se puede observar una ligera disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos Si-O-Si (460 , 804 y 1080 cm^{-1}) con respecto a la SBA-15, este efecto puede ser debido a que algunos átomos de Si fueron reemplazados por el metal dopado quedando dentro de la estructura de la sílice, de la misma manera también se puede ver que las bandas correspondientes a los grupos Si-OH (3464 y 1640 cm^{-1}) tienen un ligero crecimiento con respecto a la SBA-15 pura, esto se debe a la presencia de los metales de menor valencia que sustituyeron al silicio tetravalente, lo que causa una deficiencia de carga la cual es compensada con moléculas de agua [80].

Otra evidencia de la incorporación de los metales dopados en la red estructural de la sílice es la banda (hombro) alrededor de 964 cm^{-1} que se identifica para todos los catalizadores, que en estructuras de silicatos se asigna a defectos en la estructura de la forma Si-O-T, donde T = Heteroátomo (Al) [74, 81]. Por otro lado, se observó una banda en 3651 cm^{-1} que apareció solo en los materiales con los metales dopados, esta banda es asignada a la presencia de grupos de la forma $\text{Si}_3\text{-O-T-OH}$, que a su vez pueden generar sitios ácidos tipos Brønsted [82].

4.1.6 Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Al-SBA-15

En la figura 4.7 se presenta el espectro de UV-Vis RD de la SBA-15 pura y los catalizadores con Al, la SBA-15 pura muestra las bandas de 225, 260-268 y 300 nm que corresponden a la transferencia de carga de la absorción UV en el esqueleto de la sílice [83]. La señal en 225 nm para los materiales con Al se atribuye a la transición de la transferencia de carga del enlace Al-O tetra-coordinado en la estructura de la SBA-15, la cual en 0.01Al-SBA15 se observa un aumento de esta señal y una disminución de la banda que está entre 260 y 268 nm que corresponde a Si-O, lo que nos podría decir que el Si fue sustituido por el Al.

Sin embargo, al aumentar la cantidad de metal la banda de 225 nm disminuye incluso para el material 0.10Al-SBA-15 ésta desaparece, pero ocurren otros cambios, por ejemplo, para los dos materiales con mayor cantidad de metal (0.05Al-SBA-15 y 0.10Al-SBA-15) la banda ancha que va de 250 nm a 310 nm crece, lo cual sucede cuando el proceso de calcinación provoca una distorsión en la red del catalizador perdiendo simetría del Al tetra-coordinado y/o una parte del Al es expulsado de sus sitios para formar especies fuera de la red estructural, tal como lo reportó Zanjunchi y Razavi [84].

Zanjanchi y Asgari encontraron que para materiales silíceos tipo MCM-41 modificados con Al por síntesis directa, como en nuestro caso, pero para SBA-15, si este metal se encuentra dentro de la estructura del catalizador, se encontrará en ambientes tetra-coordinados (tetraedro), mientras que si se encuentra fuera de la red el Al está como hexa-coordinado (octaedro), tal como lo demostraron con sus análisis por Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al [85].

Por tanto, las señales a longitudes de onda mayores a 300 nm son asociadas a la presencia de Al fuera de la estructura de manera hexa-coordinado [85], con lo que se puede decir para los catalizadores aquí estudiados tienen Al tetra-coordinado a bajas concentraciones de Al la mayor parte queda dentro de la red estructural y una porción queda fuera (0.01Al-SBA15 y 0.05Al-SBA15) y al incrementar la cantidad de este metal, aumenta la cantidad de Al fuera de la red estructural en un ambiente hexa-coordinado (0.10Al-SBA15).

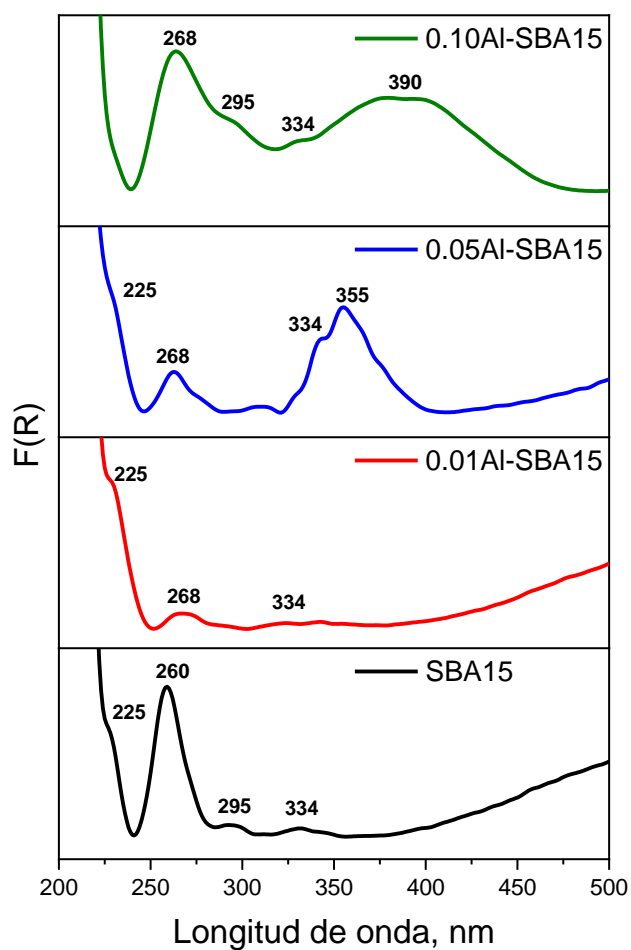


Figura 4.7 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Al.

4.1.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR) de catalizadores Al-SBA-15

Los estudios de la reducción a temperatura programada de los catalizadores de Al se muestran en la figura 4.8, en la cual no fue posible identificar picos relacionados con la reducción de fase de óxido de Al, esto es debido primero a que la estabilidad de los óxidos de Al, como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es muy alta estando presentes estas fases sin cambio alguno por arriba de los 1350°C [86], y segundo el Al se encuentra mayormente dentro de la red estructural de los catalizadores creando enlaces muy fuertes entre Al – Si que difícilmente se logran separar tal como se demostró por UV-Vis RD [73, 76], este mismo comportamiento lo reportó Kumaran y col., en la síntesis directa de Al-SBA-15 por el método hidrotérmico [87]. De esta manera materiales a base de Al – Si como SBA-15 dopadas con Al han sido usadas como materiales soportes de otras fases metálicas, debido a su gran estabilidad térmica y mecánica, además de la acidez generada por el Al dopado [88, 89].

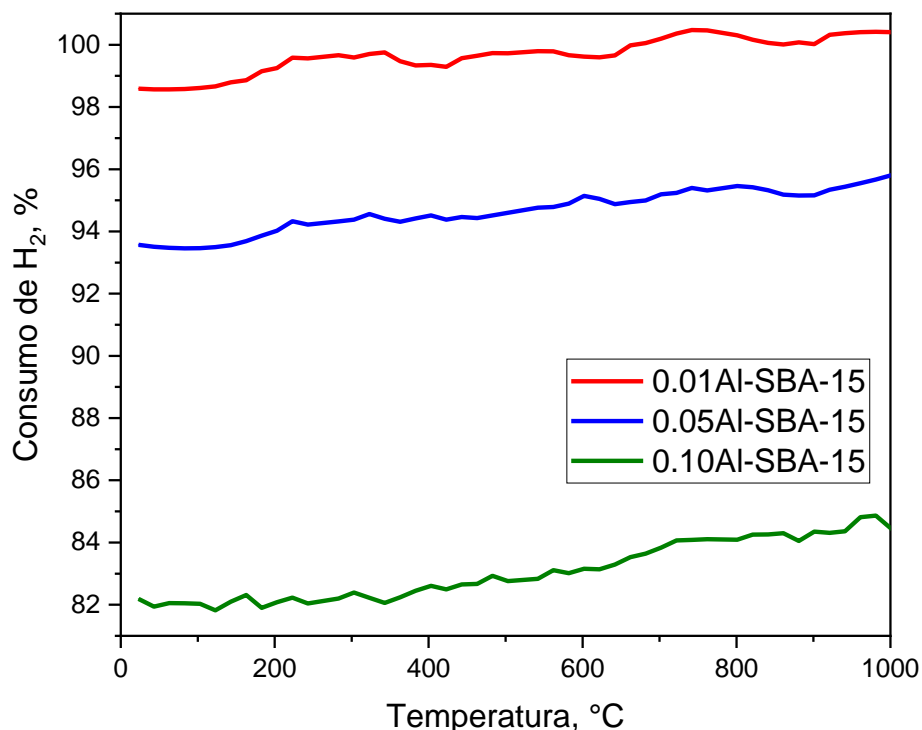


Figura 4.8 TPR de los catalizadores de Al.

4.1.8 Conversión de 2-propanol de los catalizadores Al-SBA-15

En la figura 4.9 se muestran los resultados de la reacción de conversión de 2-propanol en los materiales SBA-15 y dopados con Al, donde claramente se observa el efecto de Al en la SBA15. Los catalizadores con Al presentaron desde el minuto 1:00 de reacción conversiones a propeno superiores a 95% para posteriormente ir aumentando hasta alcanzar 99.40% y 99.80% para 0.05Al-SBA-15 y 0.10Al-SBA-15 respectivamente. Mientras que el catalizador 0.01Al-SBA-15 al inicio de la reacción tuvo actividad mayor que 0.05Al-SBA-15, pero inmediatamente se desactivó hasta concluir por debajo de todos los catalizadores.

Este se puede atribuir a que 0.01Al-SB-A15 tiene una mayor cantidad de sitios ácidos tetra-coordinados como lo demostró el análisis por UV-Vis RD, los cuales se ha encontrado que presentan características más ácidas que los sitios hexa-coordinados, pero conforme siguió el curso de la reacción la actividad se limitó por la baja cantidad de Al comparado con los demás catalizadores, provocando su desactivación y terminando con las menores conversiones, aunque con conversiones superiores al 98% a los 180 min reacción [76, 90].

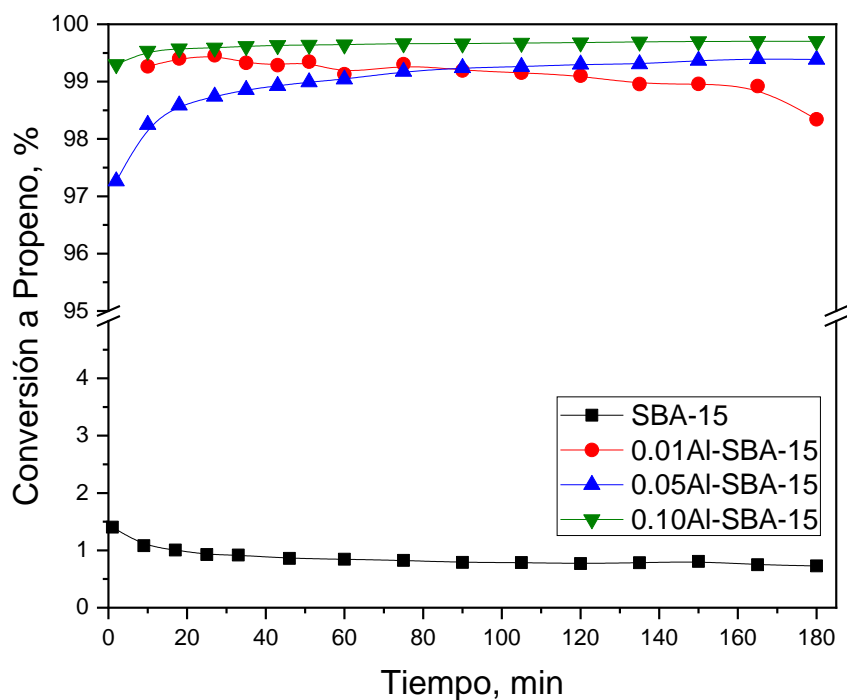


Figura 4.9 Conversión a propeno en los catalizadores de Al-SBA-15.

Por otro lado, los catalizadores 0.05Al-SBA-15 y 0.10Al-SBA-15 que tienen una mezcla de Al tetra y hexa-coordinado mostraron muy buena actividad a la conversión de propeno que es influenciada además por la población de los sitios ácidos.

La actividad de los catalizadores puede ser mejor apreciada por el estudio de la reacción a diferentes temperaturas que se muestran en la figura 4.10, donde se puede ver que 0.05Al-SBA-15 tiene mayores conversiones a propeno a temperatura más bajas, a 160°C aproximadamente el 90%, mientras que los demás a esa misma temperatura tienen conversiones por debajo del 30%, esto puede ser debido a que 0.05Al-SBA-15 tiene sitios ácidos activos a menores temperaturas, además fue el que mayor superficie específica y diámetro de poro mostró lo que pudo ayudar a una mejor difusión del reactivo hasta los sitios ácidos.

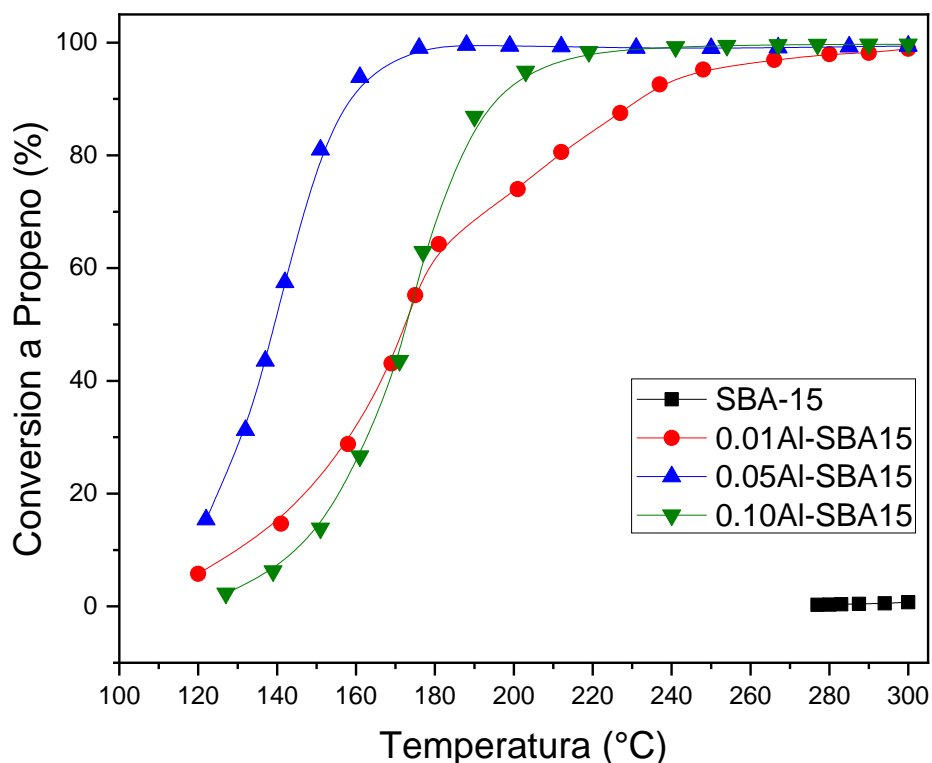


Figura 4.10 Conversión a propeno en los catalizadores de Al a diferentes temperaturas.

Además de propeno en todos los catalizadores de Al se produjeron pequeñas cantidades isopropiléter y acetona con conversiones en promedio de 1.30% y 0.65% respectivamente, al inicio de la reacción para posteriormente disminuir por debajo de 0.12% para ambos compuestos pasados los 180 minutos de reacción. De esta manera la selectividad a propeno en los catalizadores no fue del 100%, pero si muy cerca como se puede ver en la figura 4.11, donde esta se incrementó con el contenido de Al en los materiales, con esto se demuestra la propiedad ácida de los catalizadores de Al.

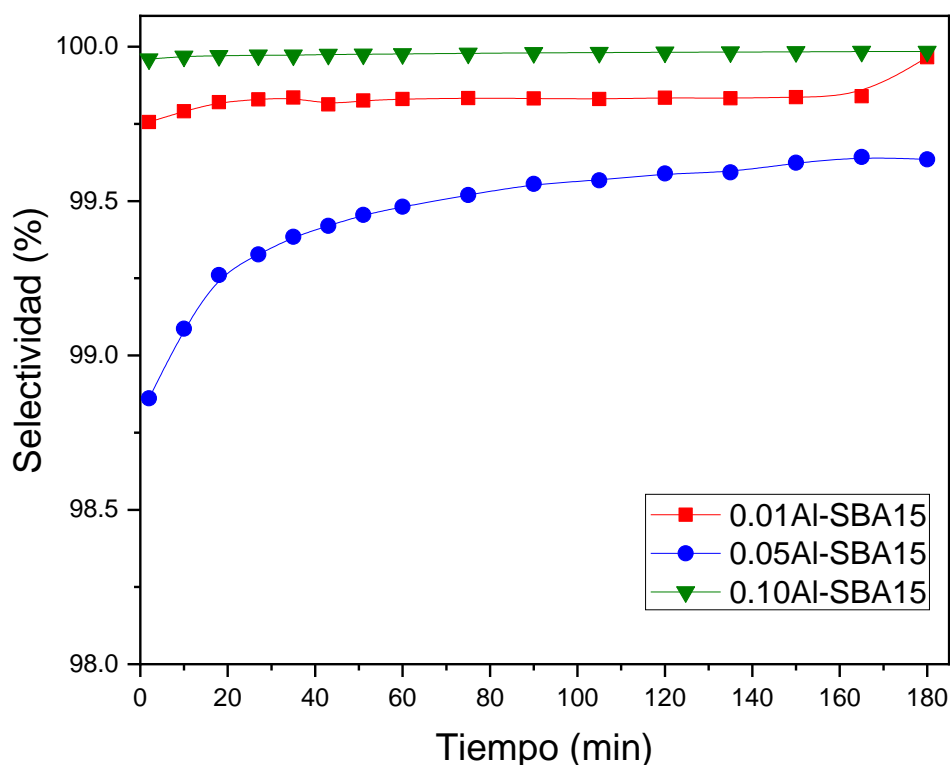


Figura 4.11 Selectividad a Propeno en los catalizadores de Al.

Como se ha demostrado en otros trabajos el isopropiléter se genera por una reacción bimolecular en sitios ácidos tipo Lewis de gran fuerza [91], mientras que la presencia de acetona en materiales esencialmente ácidos se debe a defectos estructurales como vacancias del metal en la red, creándose sitios con carga negativa que funcionan como sitios básicos [90].

En la tabla 4.3 se puede encontrar la conversión y selectividad a propeno a los 180 minutos de reacción, que resumen el comportamiento descrito y observado en la figuras anteriores, además se encuentra la velocidad de reacción que ronda en el orden de 1.43×10^{-3} mol min⁻¹ por gramo de catalizador para todos los materiales y en adición se pueden apreciar las energía de activación calculadas con el ajuste de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas con la ecuación de Arrhenius, de las cuales para el 0.05Al-SBA-15 fue la menor, lo que concuerda con la mayor actividad mostrada a menor temperatura en la figura 3.10. Las conversiones reportadas para estos materiales, así como las velocidades y energías de reacción son mejores y comparables con catalizadores obtenidos por otros métodos de síntesis más complejos [90, 92– 94].

Tabla 4.3 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Al.

Catalizador	Conversión a Propeno, %	Selectividad a Propeno, %	Velocidad de reacción, mol g⁻¹ min⁻¹	Energía de Activación kJ mol⁻¹
SBA-15	0.70	N.A.	1.05×10^{-5}	98.56
0.01Al-SBA-15	98.34	99.90	1.42×10^{-3}	54.84
0.05Al-SBA-15	99.38	99.80	1.43×10^{-3}	54.04
0.10Al-SBA-15	99.80	99.90	1.43×10^{-3}	54.11

4.1.9 Descomposición de H₂S en los catalizadores Al-SBA-15

A continuación, se describen las cinéticas de reacción de los catalizadores Al sin ningún tratamiento previo a la reacción a diferentes temperaturas. Al final se escogió el catalizador con mayor contenido de Al, para realizarle proceso de TPR-H₂ antes de la reacción, con la finalidad

de estudiar un posible efecto de la presencia de sitios metálicos en lugar de sitios en fase óxido sobre la actividad catalítica, a estos materiales se les agregó una R al final del nombre para referirnos a que están bajo un proceso de reducción.

En las figuras 4.12 a 4.15 se aprecian las conversiones a H_2 a partir de la descomposición del H_2S con los catalizadores 0.01Al-SBA-15, 0.05Al-SBA-15 y 0.10Al-SBA-15 y el reducido 0.10Al-SBA-15-R, a partir de los $500^\circ C$ hasta $800^\circ C$ y monitoreada por 120 min.

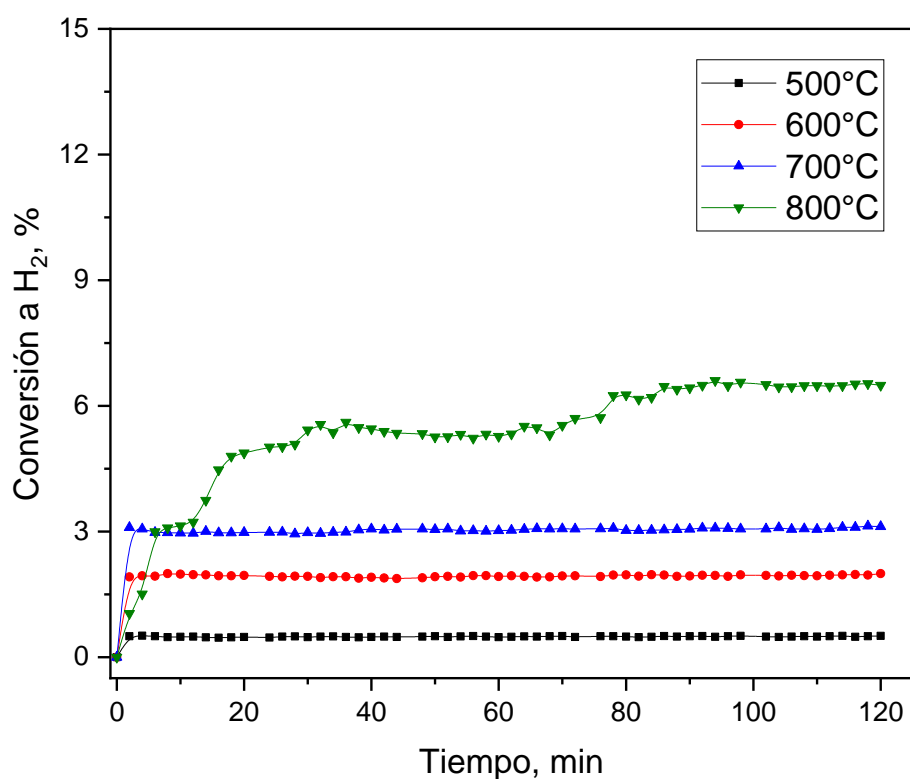


Figura 4.12 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.01Al-SBA-15 a diferentes temperaturas.

En la figura 4.12 se observa la conversión a H_2 de la descomposición del H_2S en 0.01Al-SBA-15 a $500^\circ C$ donde a esta temperatura la conversión fue muy baja, en promedio de 0.5% de conversión y que se mantuvo durante todo el tiempo de reacción. Cuando se incrementó la

temperatura a 600°C y 700°C se ve un aumento en la conversión, terminando en 2.00% y 3.20% respectivamente al final de la reacción, las cuales se mantuvieron constantes. Por último, a 800°C también se observó un aumento de la conversión con respecto a las temperaturas menores y con el transcurso de la reacción fue teniendo ligeros incrementos hasta al final permanecer constante en aproximadamente 6.50% de conversión a H₂ después de los 120 min de reacción.

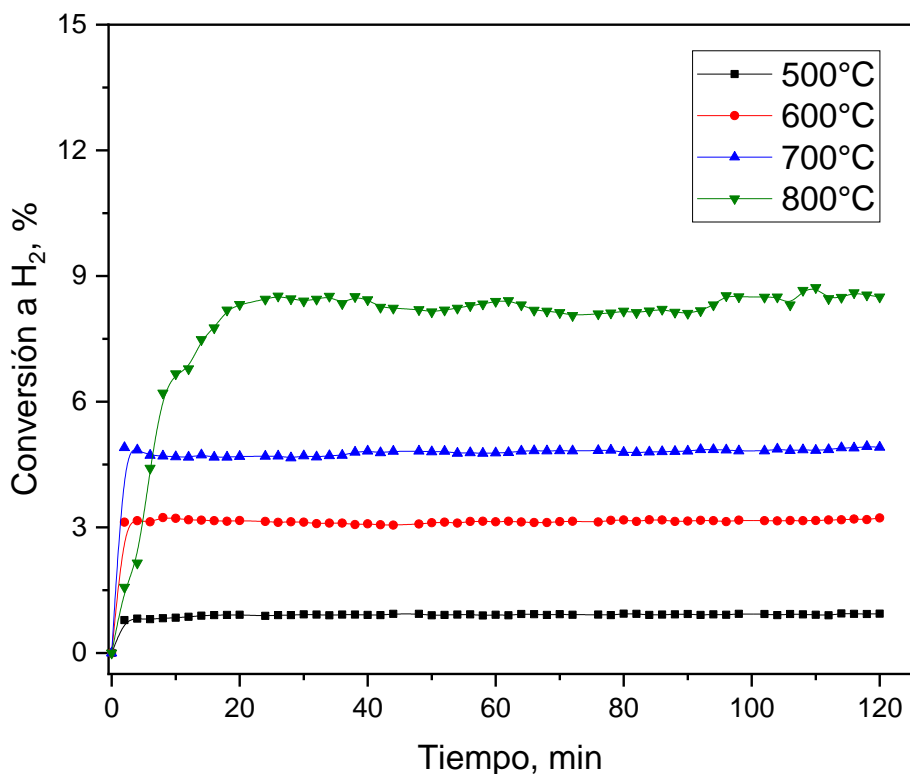


Figura 4.13 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.05Al-SBA-15 a diferentes temperaturas.

En la figura 4.13 se muestran las conversiones de 0.05Al-SBA-15 a diferentes temperaturas, donde se observa un ligero aumento de la conversión con respecto al catalizador con 0.01Al/Si, obteniendo 0.94, 3.20, 4.92 y 8.50% de conversión a H₂ a la temperatura de 500, 600, 700 y 800°C respectivamente, las cuales prácticamente se mantuvieron constantes durante toda la reacción, sin comportamiento de desactivación. Con esto es posible apreciar que el

aumento en la cantidad de Al ayudó a mejorar la actividad catalítica, pero las conversiones aún son bajas.

Mientras que en la figura 4.14 se pueden ver las conversiones en el catalizador 0.10Al-SBA-15, donde también se aprecia un aumento en la conversión debido al incremento del contenido de Al, obteniéndose que a 500°C una conversión de 1.75%, a 600°C de 3.72%, 700°C de 5.70% y a 800°C de 9.23%, con esto se puede decir que el Al si favorece la conversión de H₂, sin embargo, estas conversiones están muy por abajo en comparación con otros trabajos reportados, que más adelante se mencionan.

Por último, para esta serie de catalizadores se muestran cinéticas de reacción del material 0.10Al-SBA-15-R el cual fue previamente reducido hasta 1000°C con H₂. Los análisis fisicoquímicos demostraron que este material presenta la mayor cantidad de Al tiene fuera de la estructura y que posiblemente se pueda reducir, no obstante, el estudio de TPR-H₂ reveló que para estos materiales el Al dopado es muy difícil de reducir debido a la estabilidad formada a partir del fuerte enlazamiento entre los átomos de Si y Al, con lo cual no se esperarían efectos mayores en la conversión a H₂.

En la figura 4.15 se observa que efectivamente no hubo incremento en la conversión, sino que la conversión disminuyó hasta valores muy parecidos al de menor cantidad de Al, 0.97% a 500°C, 1.95% a 600°C, 3.90% a 700°C y 6.35% a 800°C, respectivamente.

Con estos resultados se observa que el proceso de reducción redujo la conversión posiblemente a cambios estructurales durante este proceso, por ejemplo, una sinterización, es decir, crecimiento de partículas de Al que estaban bien dispersas, formando otras de mayor tamaño que a su vez disminuyen la cantidad de sitios activos, así como el bloqueo de los poros disminuyendo la superficie específica lo que puede limitar la actividad catalítica.

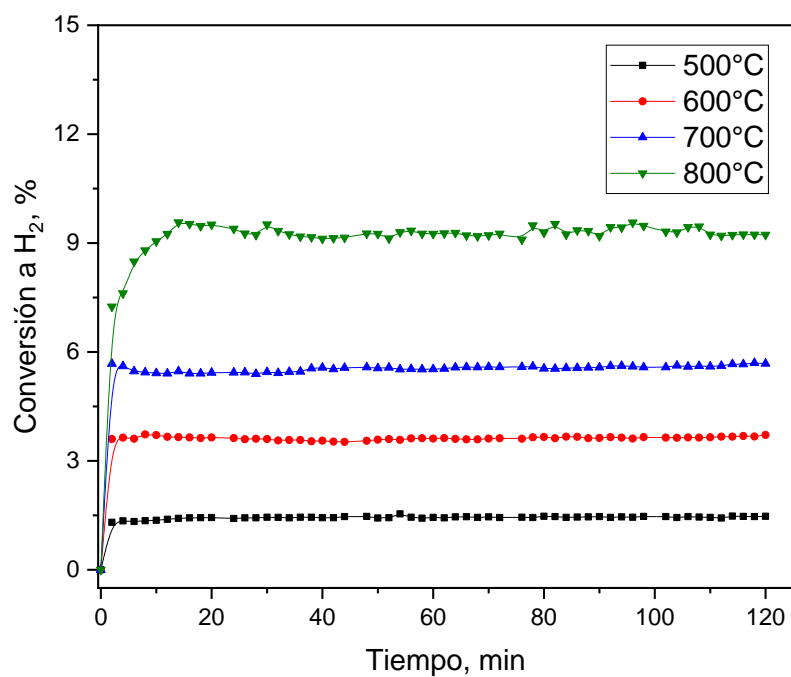


Figura 4.14 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.10Al-SBA-15 a diferentes temperaturas.

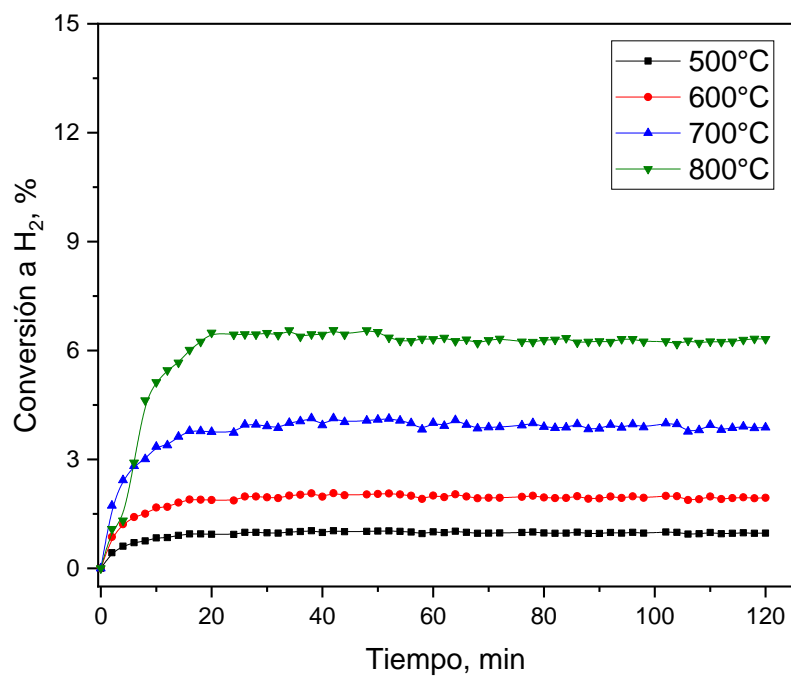


Figura 4.15 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.10Al-SBA-15-R a diferentes temperaturas.

En la siguiente 4.16 se realiza el comparativo de la conversión a H_2 de todos los materiales estudiados a la temperatura con la mayor actividad catalítica, donde como es sabido al ser esta reacción un proceso endotérmico, se obtuvo la mayor conversión a la mayor temperatura para cada catalizador, es decir a 800°C , de los cuales el 0.10Al-SBA-15 sin reducir fue el que mayor producción de H_2 obtuvo, pero como se mencionó anteriormente la conversiones alcanzas por esta serie de catalizadores es baja comparada con otros reportados.

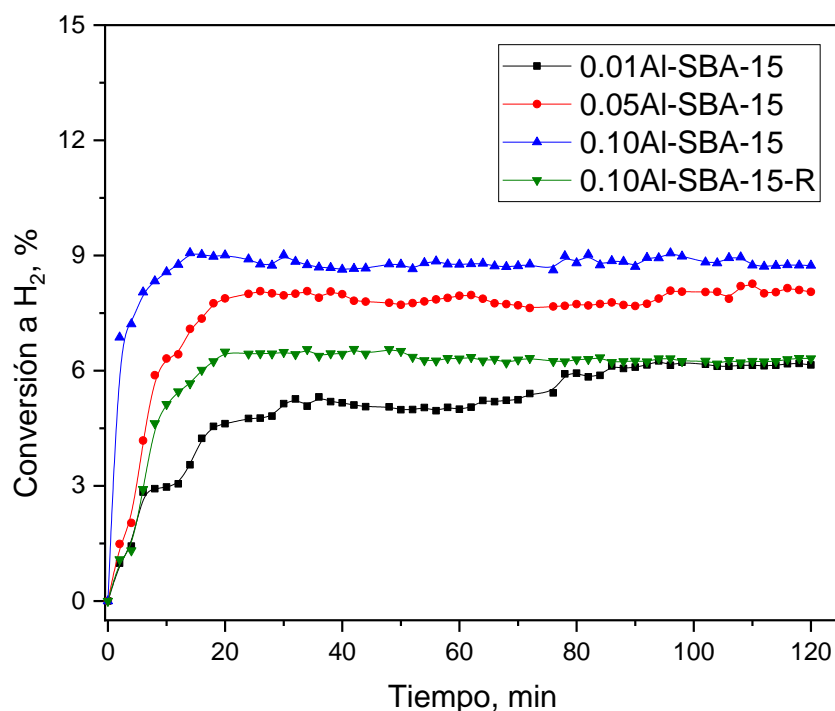


Figura 4.16 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en los catalizadores de Al a 800°C .

Materiales basados en Al han sido poco usados para esta reacción y principalmente fueron empleados como soporte de otras fases (óxido y sulfuradas), por ejemplo: Bishara y col., reportaron esta reacción usando sulfuros de Mo, Co y Ni y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con conversiones máximas de 13% a 800°C para este último [95], mientras que Al-Shamma usó V_2S_3 y V_2O_5 soportado en Al_2O_3 con conversiones cercanas al 60% a 600°C y Al_2O_3 directamente como catalizador con conversiones de 50% a 600°C , pero usando 14 g de catalizador [96], por otro lado Reshетенko

y col., también usó la fase γ -Al₂O₃ obteniendo conversiones máximas del 25% a 900°C [19] y Burra y col., reportaron la actividad catalítica de óxidos mixtos de Zn, Fe, Ni y Al con conversiones de 15% a 850°C [21], todos estos trabajo en condiciones similares de flujo y concentración de H₂S empleado.

Los catalizadores de Al dopado en sílice o en otro soporte como los estudiados en este trabajo no han sido reportados, no obstante, como se mencionó anteriormente mostraron conversiones por debajo de las reportadas en la literatura, aunque Al-Shamma y col., para realizar la reacción usaron 14 g de catalizador, Reshetyenko y col., usaron 600 mg, mientras que en este trabajo para cada reacción se usaron 100 mg, por lo que las conversiones mostradas en estos catalizadores son competitivas.

De esta manera la cantidad de catalizador es un factor que afecta directamente a la conversión obtenida, asimismo la proporción de Al presente en los catalizadores también puede ser un factor para considerar, esto porque en nuestros catalizadores la cantidad de Al dopado se encuentra en bajas proporciones, relaciones molares Al/Si entre 0.01 y 0.10, y si se compara con la cantidad de Al presente en la fase γ -Al₂O₃ serían muy pequeñas.

En la figura 4.17 se encuentran las curvas de las velocidades de reacción de la producción de H₂ a diferentes temperaturas, que nos demuestran el incremento de la obtención de H₂ con el incremento de la temperatura y con el aumento en la cantidad de Al dopado, además también es posible observar el efecto negativo del proceso de reducción previo a la reacción, quedando apenas por arriba del catalizador con menor contenido de Al. En seguida, se usaron directamente los valores de la velocidad de reacción a diferentes temperaturas presentados en la figura 30, en lugar de las constantes de velocidad, para ajustarlos a la ecuación de Arrhenius linealizada, obteniéndose muy buenos ajustes tal como se ven en la figura 3.18 y en la tabla 3.4 con el valor de R², además de estos ajustes se calcularon los valores de la energía de activación aparente de estos catalizadores. Estos valores de energía de activación también van de acuerdo con los datos de conversión y velocidad obtenidos.

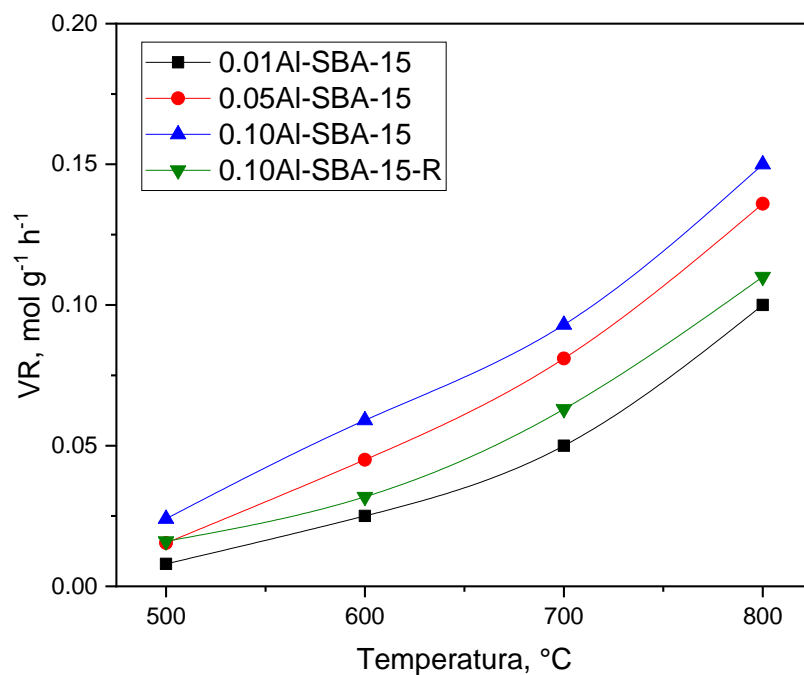


Figura 4.17 Velocidad de reacción de los catalizadores de Al en la descomposición de H_2S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción.

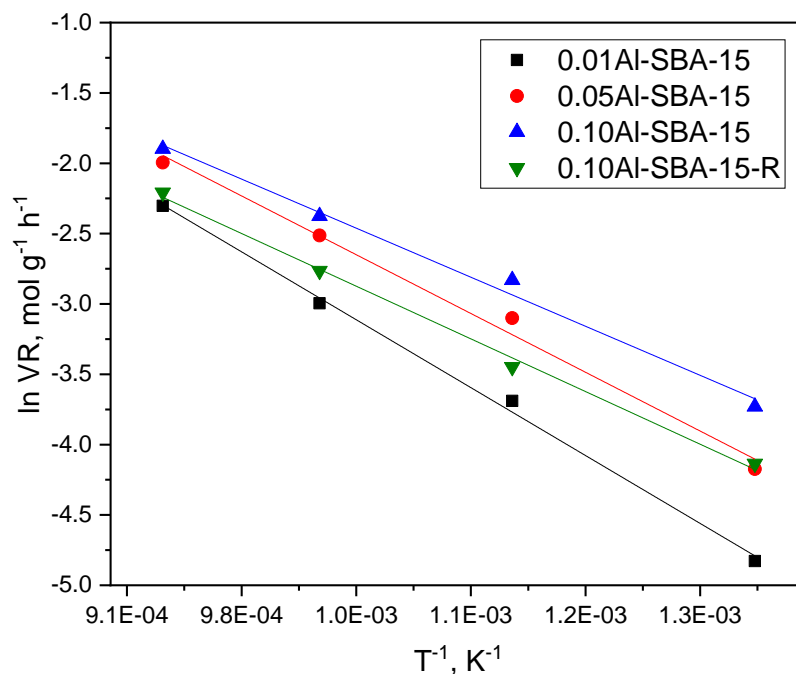


Figura 4.18 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Al.

En la tabla 4.4, también se encuentran los valores de las conversiones y las velocidades de reacción a 800°C al final de la reacción para los catalizadores de Al, estas últimas son comparables con las reportadas por los trabajos mencionados [19, 21, 96], mientras que las energías de activación sólo están por debajo por las reportadas por Reshetenko y col., [19] mientras que para los trabajos reportados por Bishara y col., y Al-Shamma y col., están en el mismo orden [21, 96].

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de la descomposición de H₂S en los catalizadores de Al a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción.

Catalizador	Conversión, %	VR, mol g ⁻¹ h ⁻¹	E _A , KJ mol ⁻¹	R ²
0.01Fe-SBA-15	6.5	0.11	57.3	0.997
0.05Fe-SBA-15	8.5	0.14	49.6	0.992
0.10Fe-SBA-15	9.23	0.15	41.4	0.992
0.10Fe-SBA-15-R	6.35	0.10	44.5	0.997

VR: Velocidad de reacción

EA: Energía de Activación

Normalmente cuando se usan catalizadores en fase óxido con el transcurso de la reacción cambian a fases sulfuradas por efecto del H₂S y la temperatura, superiores a los 400°C [19 – 24], no obstante, esto no pasa para catalizadores con el Al cuando es usado como soporte o directamente. Al-Shamma no reportó cambios en la fase Al₂O₃ cuando la usó directamente, mientras cuando fue usado como soporte de V₂S₃ y V₂O₅, si sufrieron cambios estas últimas fases, la fase óxido se sulfuró mientras que V₂S₃ cambio a otras especies sulfuradas [96]. Por otro lado, Reshetenko y col., reportó que después de analizar la γ -Al₂O₃ usada en esta reacción no se detectaron fases sulfuradas de Al, además que el material no sufrió cambios físicos significativos como en el color, esto último fue visto en los catalizadores de Al aquí estudiados que pasaron de un color amarillo muy ligero a un amarillo un poco más intenso, pero sin cambios físicos significativos, tal como se muestra en la figura 4.19.



Figura 4.19. Catalizador 0.10Al-SBA-15 a) usado en la descomposición de H_2S y b) sin usar.

En la figura 4.20 se muestran los DRX del catalizador 0.10Al-SBA-15 sin usar y usado después de la reacción, donde el catalizador fresco como se había mencionado anteriormente no mostró señales de fases óxido de Al, mientras que cuando fue usado se observaron señales pequeñas de azufre como $\alpha\text{-S8}$ (PDF 00-042-1278) [97], posiblemente adsorbido en la superficie del catalizador, sin señales de fases sulfuradas de Al. Este mismo comportamiento lo observó Reshетенko y col., donde la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada en la reacción de descomposición de H_2S mostró adsorción de S desde temperaturas de 400 a 950°C. El proceso de adsorción del H_2S ocurre con interacción del H_2S con los oxígenos para formar un complejo O-S que queda fuertemente unido al material transformarse en S elemental [19].

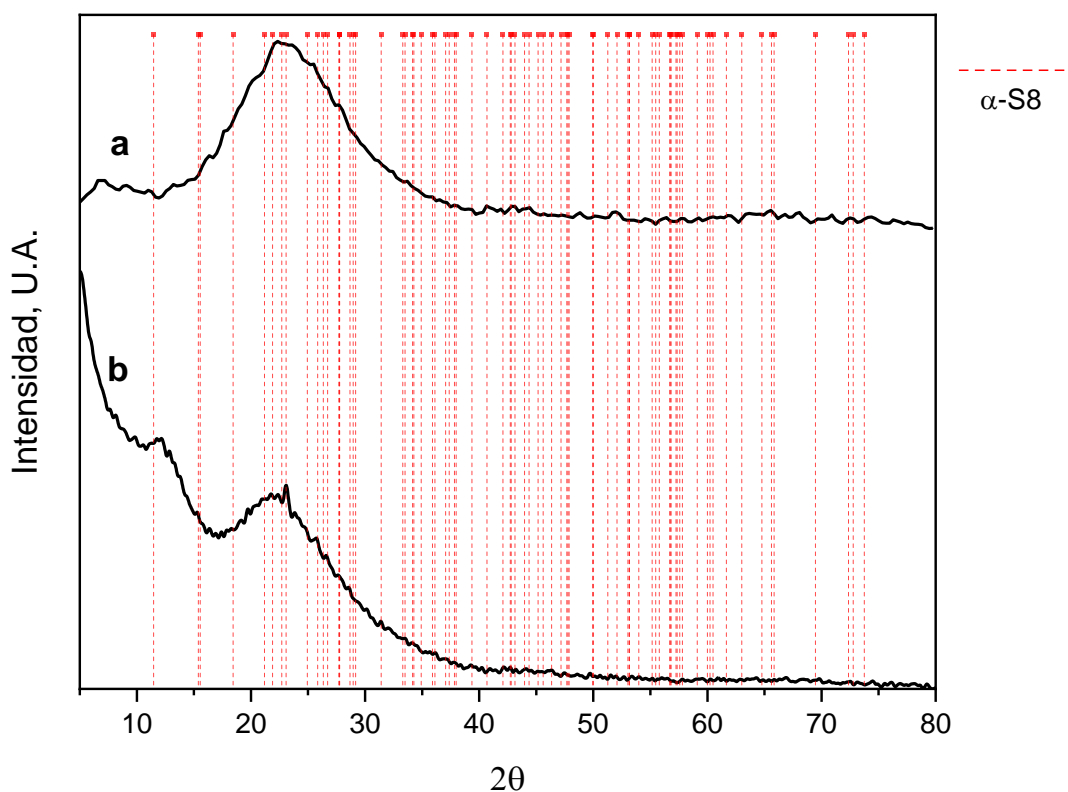


Figura 4.20 Difractogramas de a) 0.10Al-SBA-15 sin usar y b) 0.10Al-SBA-15 usado en la reacción de descomposición de H_2S .

El S se forma por la descomposición del H_2S en una relación estequiométrica 1:1 con el H_2 , es decir se obtienen en las mismas cantidades molares, su temperatura de ebullición es de $445^\circ C$ aproximadamente, debido a esto a las temperaturas de reacción de trabajo, el S obtenido es arrastrado en fase vapor por la corriente de N_2 junto con el H_2 producido y una vez que la corriente gaseosa sale del horno se enfría por debajo de la temperatura de ebullición del S y este se condensa, quedando atrapado de forma sólida formando una capa amarilla en la rama de salida del reactor, tal como lo podemos ver la figura 4.21, mientras que una pequeña parte se queda adsorbido en los catalizadores de Al, como se observó en la figura 4.20.

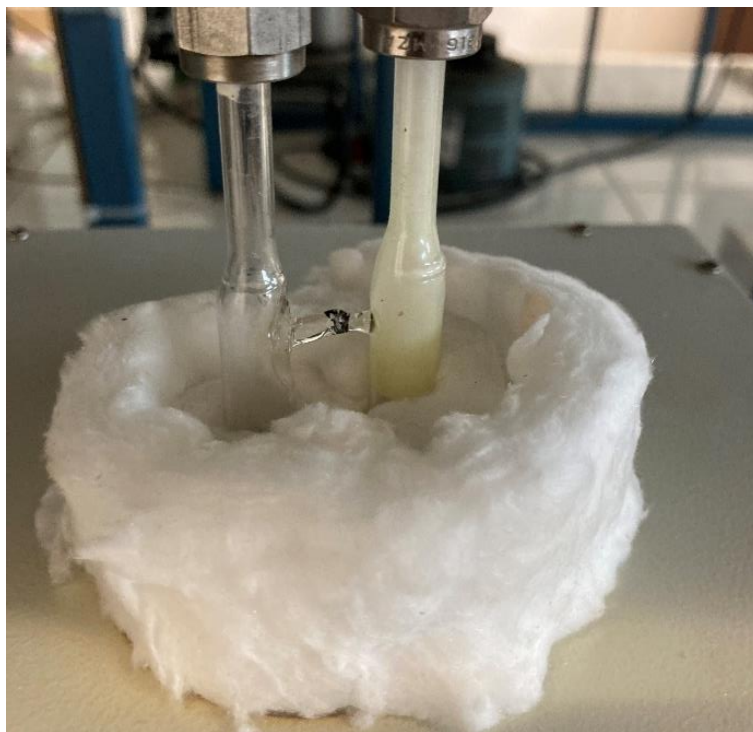


Figura 4.21 Azufre formado y condensado en la salida del reactor durante la descomposición de H_2S en 0.10Al-SBA-15.

4.2 Catalizadores de Fe

4.2.1 Determinación del contenido de Fe en los catalizadores Fe-SBA-15

Las cantidades reales de Fe dopado en la SBA-15 se reportan en la tabla 4.5 determinadas por AA mediante una digestión ácida y por EDS durante los estudios por SEM. En esta tabla es posible observar en general que no hay grandes diferencias entre las cantidades determinadas por estas dos técnicas y a su vez también hay pequeñas diferencias con la cantidad teórica agregada durante la síntesis de los catalizadores. Esto nos indica que casi todo el Fe agregado durante la síntesis permanece en los materiales con muy pocas pérdidas.

Tabla 4.5 Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA.

Catalizador	Relación Molar Teórica M/Si	Relación Molar EDS M/Si	Relación Molar AA M/Si
0.01Fe-SBA-15	0.01	0.011	0.009
0.05Fe-SBA-15	0.05	0.053	0.049
0.10Fe-SBA-15	0.10	0.107	0.095

4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Fe-SBA-15

En la figura 4.22 se observan los análisis por DRX a bajo ángulo de los catalizadores de Fe y la SBA-15, donde se observan que todos los catalizadores de Fe presentan el plano d_{100} , que disminuye con el incremento del contenido de Fe y además de presentar una desviación del máximo hacia valores más grandes en 2θ , lo que indica una contracción de la estructura, mientras que el plano d_{110} sólo se observó en 0.01Fe-SBA-15 y el plano d_{200} no fue identificado en todos los catalizadores con Fe. Esto nos indica que, si tienen un alto ordenamiento hexagonal de poros, sin embargo, con el incremento del Fe en la sílice se va perdiendo este ordenamiento, aunque si muestran mejores ordenamientos comparado con los de Al, incluso para el de mayor contenido [48]. Con esto se puede ir observando que cada metal agregado puede causar diferentes grados de alteraciones en la estructura de la SBA-15.

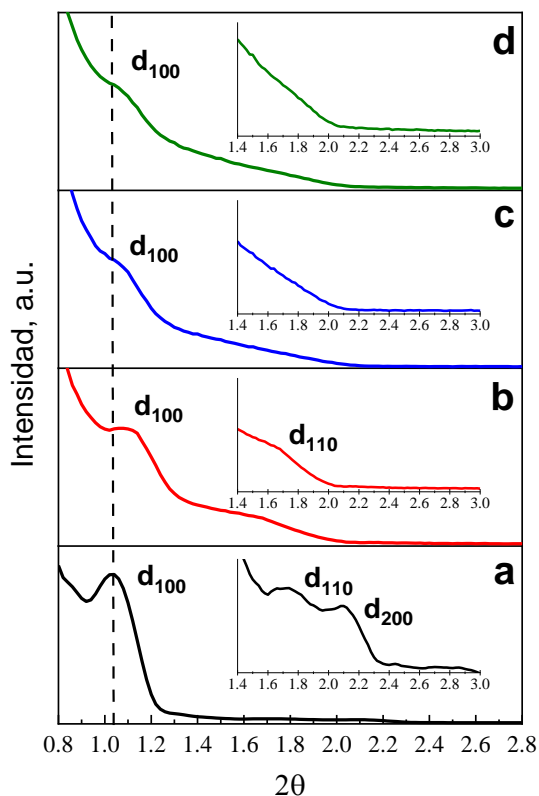


Figura 4.22 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Fe-SBA-15, c) 0.05Fe-SBA-15 y d) 0.10Fe-SBA-15.

Por otro lado, los catalizadores de Fe además de la señal de la sílice amorfa que va desde los 15° a 35° , fue posible ver señales atribuidas de Fe_2O_3 en la fase hematita, aunque sólo para el material con el mayor contenido Fe, como se ven en la figura 4.23 [98, 99], aunque éstas señales son muy pequeñas, mientras que para 0.01Fe-SBA-15 y 0.05Fe-SBA-15 no muestran ninguna señal de óxido de Fe, con esto se puede decir que el Fe quedó incorporado en la red de la sílice o está altamente disperso en la superficie de la sílice, también es posible observar que todos los materiales con Fe muestran una disminución en la intensidad de la señal debido a una fenómeno de fluorescencia del Fe por esta técnica [45].

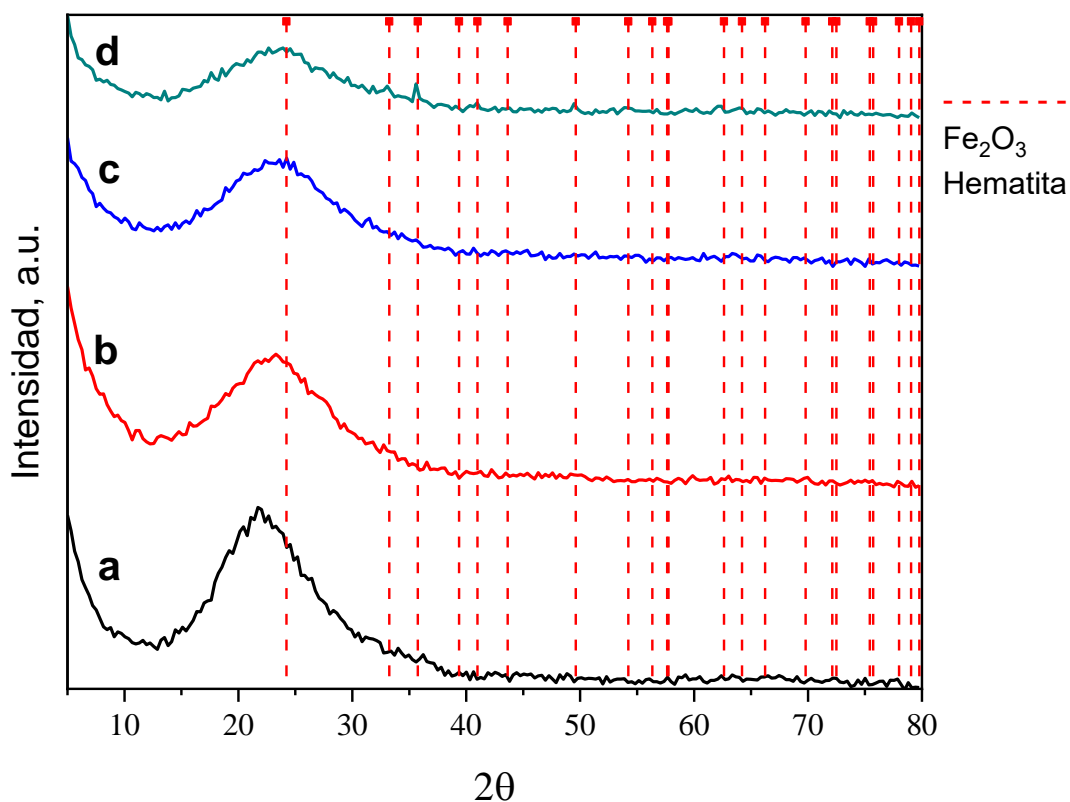


Figura 4.23 Difractogramas de rayos X a alto ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Fe-SBA-15, c) 0.05Fe-SBA-15 y d) 0.10Fe-SBA-15.

4.2.3 Caracterización textural por adsorción de N₂ de los catalizadores Fe-SBA-15

Los isothermas de adsorción-desorción de la SBA-15 y de los catalizadores de Fe se encuentran en la figura 4.24, donde es posible observar que todas presentan una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos, además de un lazo de histéresis tipo H1 para la SBA-15 y el 0.01Fe-SBA-15 propio de poros cilíndricos alargados y uniformes, mientras que 0.05Fe-SBA-15 y 0.10Fe-SBA presentan un lazo tipo H4 indicativo de una disminución del tamaño de poro y un incremento en la microporosidad, esto último se puede apreciar con el aumento de la capacidad de adsorción a presiones relativas muy bajas (menores a 0.10) para los materiales con Fe a comparación de la sílice pura [77].

En estos materiales también es posible observar un incremento en la superficie específica con el dopado con el Fe como se ve en la tabla 4.6, que es debida a la acidez generada por la sal precursora de Fe, la cual es necesaria para lograr una mejor hidrólisis del TEOS (pH~2) y permitir un mejor ensamblaje entre los iones de Fe^{+3} y la sílice [44]. En esta misma tabla, se observa que hay disminución en el diámetro de poro y volumen de poro en los catalizadores de Fe debido al bloqueo parcial de estos por el metal que se va acumulando en la superficie interna de los poros, donde incluso en el de mayor contenido se crearon pequeños aglomerados de la fase hematita con se observó en los estudios DRX a alto ángulo.

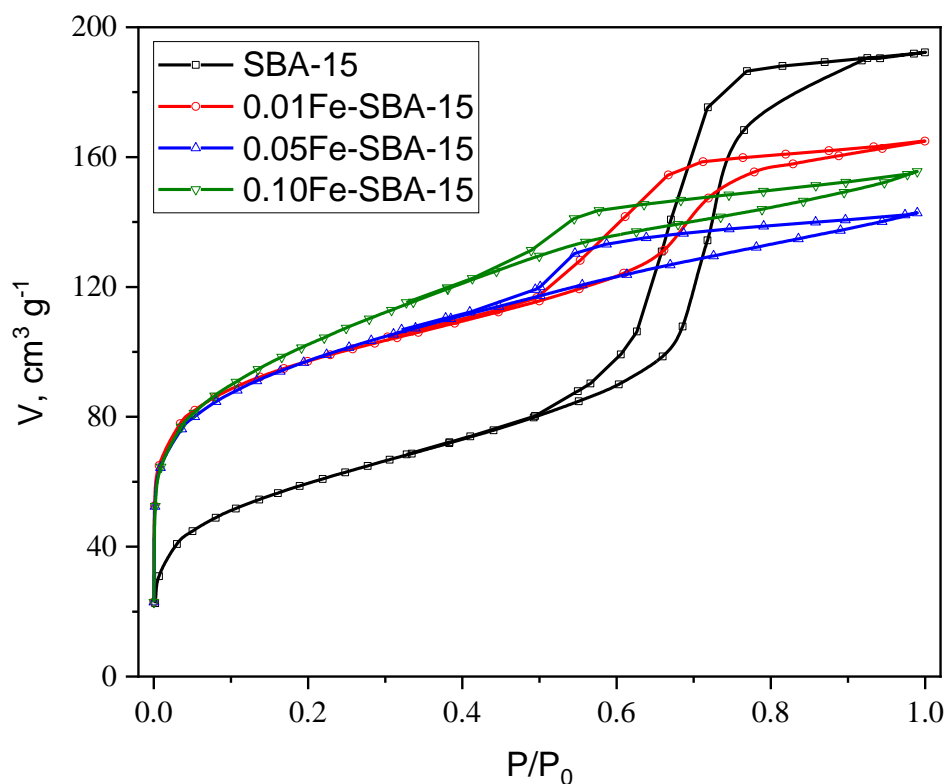


Figura 4.24 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Fe.

Para estos mismos catalizadores se observó una disminución de la distancia interplanar y el parámetro de red, y un aumento del espesor de pared cuando el Fe fue agregado, a causa de

la acumulación del metal en el interior de los poros, que coincide con la disminución del tamaño de poro de los materiales y a distorsiones en la estructura creada por el Fe agregado tal como se vio por DRX a bajo ángulo, y además esto también es consistente con el desplazamiento del plano de difracción d_{100} hacia valores más altos en 2θ .

Tabla 4.6 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Fe.

	$S_{\text{esp}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{P}}, \text{Å}$	$D_{\text{BJH}}, \text{Å}$	$V_{\text{P}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{100}, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$e, \text{Å}$
SBA-15	218.5	54.4	61.2	0.30	84.9	97.8	36.6
0.01Fe-SBA-15	354.4	28.8	27.4	0.26	70.6	81.4	54.0
0.05Fe-SBA-15	352.0	25.1	24.4	0.22	73.6	84.8	60.4
0.10Fe-SBA-15	368.2	26.2	24.4	0.24	73.4	84.8	60.4

S_{esp} : Superficie específica, D_{P} : Diámetro promedio de poro, D_{BJH} : Diámetro de poro calculado por el método BJH, V_{P} : Volumen de poro, d_{100} : distancia interplanar calculada con la fórmula $d_{100} = \lambda/2\text{sen}\theta$, donde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ y θ es el ángulo de difracción del plano d_{100} obtenido de los difractogramas a bajo ángulo, a_0 : Parámetro de red calculado con la fórmula $a_0 = 2d_{100}\sqrt{3}$ y e : Espesor de pared calculado con la fórmula $e = a_0 - D_{\text{BJH}}$.

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Fe-SBA-15

Tal como se mencionó para los catalizadores de Al, los catalizadores de Fe también mostraron una morfología diferente a la exhibida por este tipo de sílices obtenidas por el método hidrotérmico, partículas alargadas de varios angstroms de longitud bien definidas [78, 101]. En cambio, por este método de síntesis para el 0.01Fe-SBA-15 y 0.05Fe-SBA-15 se pueden apreciar la presencia de partículas alargadas, pero aglomeradas con tamaños totalmente irregulares, además de partículas de diferentes tamaños sin forma definida, por otro lado, 0.10Fe-SBA-15 no se lograron observar las partículas alargadas, mostrando sólo partículas irregulares de diferentes tamaños (figura 4.25).

Como ya se mencionó el proceso de formación de los catalizadores por este método es durante el proceso secado, por lo que capas de material se van aglomerando una sobre otra provocando la formación de partículas grandes compuestas de los filamentos característicos de

este tipo de materiales, posteriormente durante los procesos de retiro del material del recipiente donde se llevó el secado, calcinación y trituration de este, se forman las partículas de diferentes tamaños y formas.

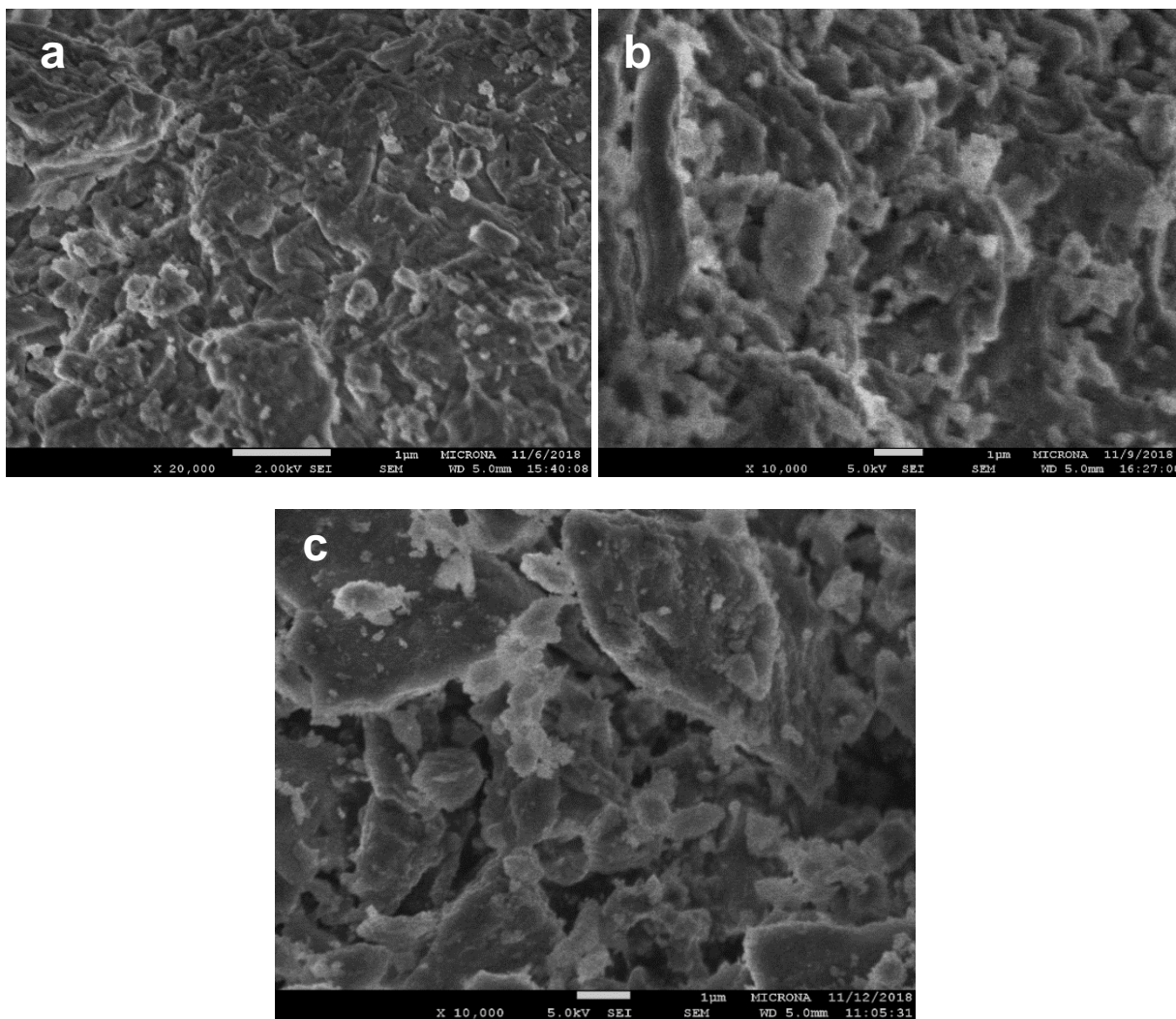


Figura 4.25 Micrografías SEM de los catalizadores de Fe: a) 0.01Fe-SBA-15, b)0.05Fe-SBA-15 y c) 0.10Fe-SBA-15, obtenidos por el método EISA.

4.2.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Fe-SBA-15

En la figura 4.26 se pueden apreciar los espectros infrarrojos de todos los catalizadores de Fe y la SBA-15 pura, los cuales presentan las bandas en 1080 cm^{-1} y 804 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica de los grupos Si-O-Si respectivamente, mientras que la vibración de flexión del este mismo grupo se observa en 460 cm^{-1} . La banda ancha en 3464 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos silanoles (Si-OH) y moléculas de agua fisisorbidas, mientras que la banda 1641 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de los grupos Si-OH [74, 79].

Los catalizadores de Fe mostraron una disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos Si-O-Si (460 , 804 y 1080 cm^{-1}) con respecto a la SBA-15, este efecto es debido a que algunos átomos de Si fueron reemplazados por el metal dopado quedando dentro de la estructura de la sílice, de la misma manera también se puede ver que las bandas correspondientes a los grupos Si-OH (3464 y 1640 cm^{-1}) tienen un ligero crecimiento a comparación con la SBA-15 pura, esto puede ser debido a la presencia de los metales de menor valencia que sustituyeron al silicio tetravalente, lo que causa una deficiencia de carga la cual es compensada con moléculas de agua [49].

Para estos catalizadores de Fe se observa una pequeña banda ubicada en 572 cm^{-1} , que se asocia con la presencia de Fe en fase hematita [102], tal como se vio en la difracción de rayos X a alto ángulo para 0.10Fe-SBA-15. Con esto se podría decir que pequeñas cantidades de Fe quedan fuera de la superficie formando esta fase, aunque por DRX sólo se observó para el catalizador con la mayor cantidad de Fe, posiblemente debido a que se encuentran en muy pequeñas cantidades en los otros dos catalizadores y no fue detectado por DRX.

Otra potencial evidencia de la incorporación de los metales dopados en la red estructural de la sílice es la banda alrededor de 964 cm^{-1} que se identifica para todos los catalizadores en la forma de un hombro, que en estructuras de silicatos se asigna a defectos en la estructura de la forma Si-O-T, donde T = Heteroátomo, en este caso Fe [74, 81]. Por otra parte, se observó una banda alrededor de 3651 cm^{-1} que apareció solo en los materiales con los metales dopados, esta

banda es asignada a la presencia de grupos de la forma $\text{Si}_3\text{-O-T-OH}$, que a su vez pueden generar sitios ácidos tipos Brönsted [82].

Con este estudio y con lo visto en DRX a ángulos altos es posible confirmar que los metales dopados si pudieron haber quedado dentro de la red estructural y sólo pequeñas cantidades quedaron fuera formando fases óxido.

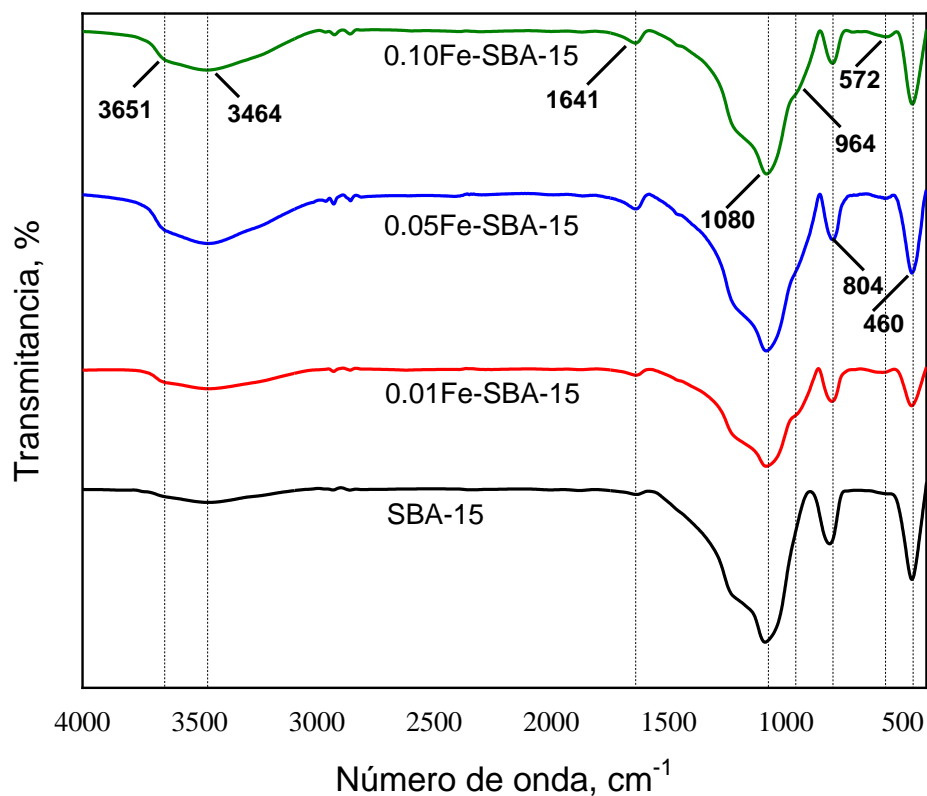


Figura 4.26 Espectros FTIR de los catalizadores de Fe.

4.2.6 Espectroscopía UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Fe-SBA-15

Los espectros de UV-Vis RD y su deconvolución usando la función de Lorentz para localizar las bandas de absorción de los catalizadores de Fe se observan en la figura 4.27, donde

se observa que la SBA-15 pura presenta una muy baja absorción con respecto a los catalizadores, mientras que las intensidades para éstos aumentan con el incremento de la cantidad de Fe.

Todos los catalizadores muestran las bandas de 225 y 257 nm que son asociadas con la transferencia de carga de enlaces metálicos de $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en ambiente tetra-coordinado dentro de la red estructural del material [103]. Para el 0.01Fe-SBA-15 sólo se encontraron estas dos bandas, lo que nos confirma que casi todo el Fe dopado quedó dentro de la estructura para este catalizador, además en la forma tetra-coordinada y muy pequeñas cantidades del metal pudieron quedar fuera y posiblemente altamente dispersas, lo que no permitió que se identificaran por los estudios de difracción de rayos X.

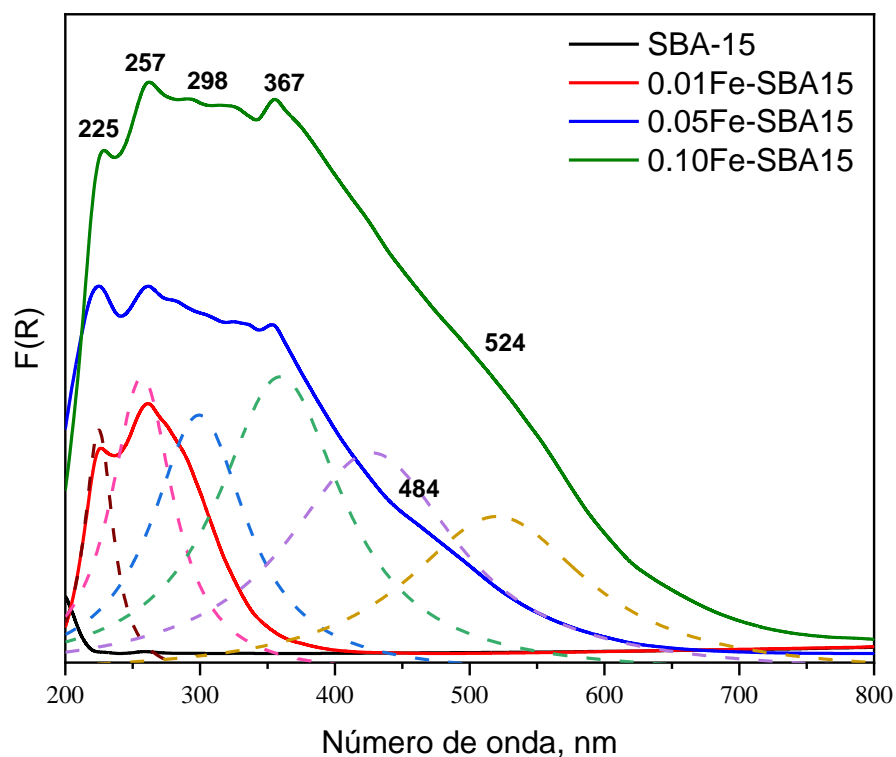


Figura 4.27 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Fe

Por otro lado, en los materiales 0.05Fe-SBA-15 y 0.10Fe-SBA-15 aparecen otras bandas localizadas en 298 y 367 nm relacionadas con la presencia de Fe oligomérico y clústers o pequeños agregados de Fe_2O_3 fuera de la red estructural [104]. Además, las señales que se ubican en 494 y 524 nm indican la formación de partículas tridimensionales de la fase hematita sobre la superficie de la sílice [105] tal como fue visto por FTIR y esto también comprueba lo visto para 0.10Fe-SBA-15 por difracción de rayos X, donde se observaron señales de la fase hematita, mientras que el 0.05Fe-SBA-15 no fueron vistas estas señales probablemente a que quedó altamente dispersa y/o las cantidades de esta fase son bajas y no fueron identificadas.

4.2.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR) de catalizadores Fe-SBA-15

En la figura 4.28 se encuentran los perfiles de la reducción con H_2 de los catalizadores de Fe, donde es posible observar que el 0.01Fe-SBA-15 no muestra picos definidos para la reducción de especie de Fe, lo que es congruente con lo observado en el estudio por DRX a alto ángulo y UV-Vis RD, donde la mayor parte del metal quedó dentro de la estructura de la sílice y muy pequeñas cantidades de Fe fue de esta, por lo cual si hay especies fuera de la red estructural la reducción de estas implica un muy pequeño consumo de H_2 lo cual dificulta su identificación.

Por otro lado, se observa un pico con un máximo en 460°C y 415°C para 0.05Fe-SBA-15 y 0.10Fe-SBA-15 respectivamente, que pertenece a la reducción de la fase hematita (Fe^{3+}) a magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$), es decir de la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ [106].

En adición para el 0.10Fe-SBA-15 también se observaron otros dos picos ubicados en 626°C y 870°C, que pertenecen a la reducción de Fe_3O_4 a FeO ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) y de FeO a Fe ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$) respectivamente, además el último pico también podría estar relacionado con la reducción de Fe que está dentro de la red estructural y el cual es difícil de reducir debido al ambiente químico a su alrededor [104, 107]. Estos resultados también están acorde a los estudios previos, donde la fase hematita fue identificada en 0.05Fe-SBA-15 (FTIR y UV-Vis RD) y 0.10Fe-SBA-15 (DRX, FTIR y UV-Vis RD), donde en este último la hematita está presente en mayores cantidades, lo que permite observar de mejor manera las bandas de consumo de H_2 ,

mientras que para 0.05Fe-SBA-15 las cantidades de esta fase son pequeñas por lo que los últimos dos picos no se apreciaron.

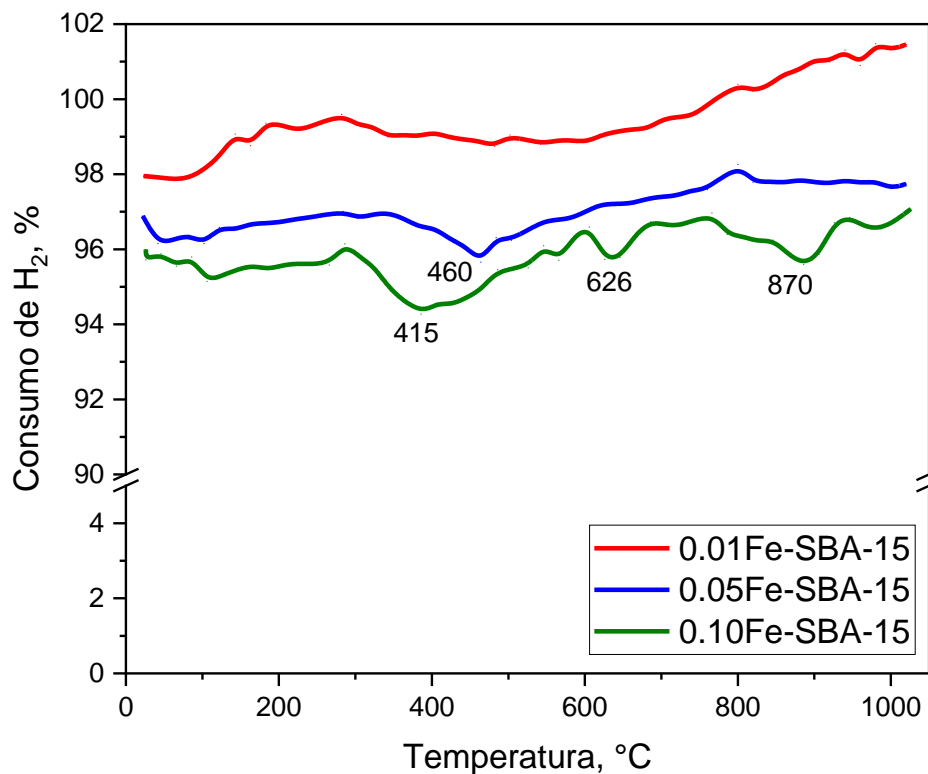


Figura 4.28 TPR de los catalizadores de Fe.

4.2.8 Conversión de 2-propanol en catalizadores Fe-SBA-15

En la figura 4.29 se muestran las conversiones a propeno en los catalizadores de Fe, donde es posible observar que 0.01Fe-SBA-15 y 0.05Fe-SBA-15 tienen una conversión aproximada de 98% al inicio de la reacción y posteriormente comienzan a disminuir, siendo más rápida la caída de la actividad para 0.01Fe-SBA-15 demostrando que sus sitios ácidos mostraron mayor desactivación que el 0.05Fe-SBA-15, en cambio 0.10Fe-SBA-15 la conversión a propeno inicia en 98.5% y aumenta a lo largo de la reacción hasta alcanzar el 99.62% después de 180 min de reacción, lo cual nos habla que este material tiene sitios muy activos y estables. Por otro lado, como se reportó en la sección del Al, la sílice muestra muy pequeñas actividades hacia la

producción de propeno con conversiones por debajo del 1%, esta pequeña acidez es propia de la SBA-15, tal como se ha demostrado en otros trabajos [108].

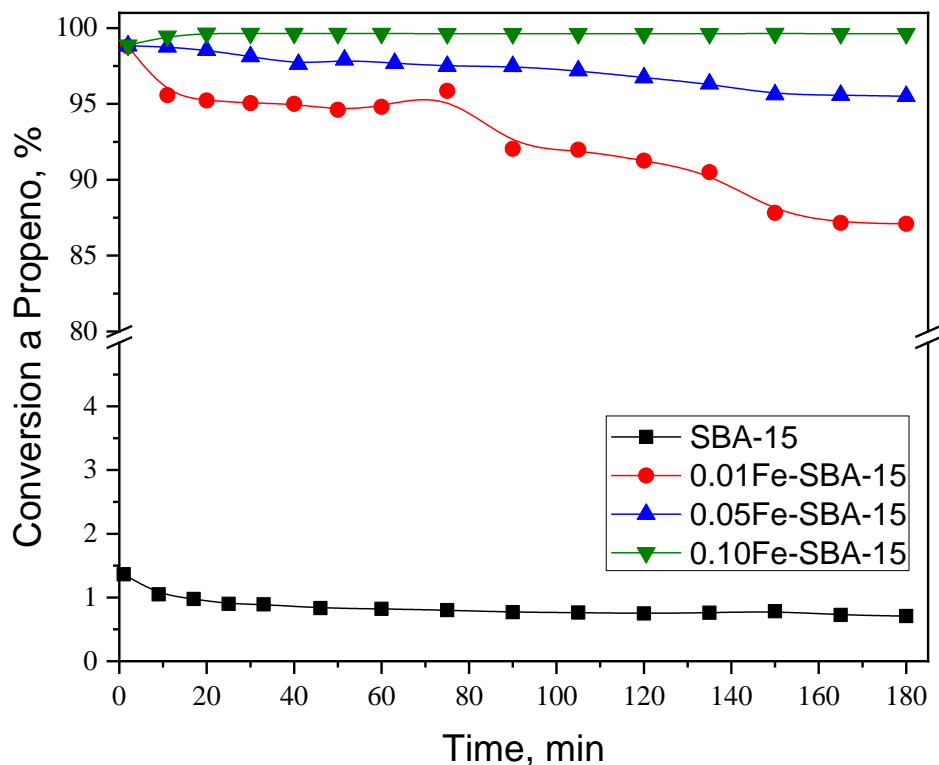


Figura 4.29 Conversión a propeno en los catalizadores de Fe.

Para este tipo de catalizadores la actividad y estabilidad de los sitios ácidos presentes, está relacionada con su población ya que mayor contenido de Fe mayor conversiones, tal como se puede corroborar en la figura 4.30, donde se muestra la reacción a diferentes temperaturas, donde el 0.10Fe-SBA15 tiene mayor actividad a temperaturas más bajas, seguido de 0.05Fe-SBA-15 y por último 0.01Fe-SBA-15.

Se ha demostrado que especies que están en forma tetra-coordinada son más ácidos que los hexa-coordinados debido que éstos últimos tienen una mayor cantidad de oxígenos con pares de electrones libres que pueden funcionar como sitios básicos [90]. Cheng y col., y Zhu y col.,

reportaron que cuando el Fe^{3+} se incorpora en la red estructural de la SBA-15 en forma tetra-coordinada y en adición con Fe fuera en forma de clústers, tal como se encontró para los catalizadores de Fe estudiados en este trabajo, crean sitios ácidos de mediana y alta fuerza ácida y el cual también aumenta con el contenido de Fe [104. 109].

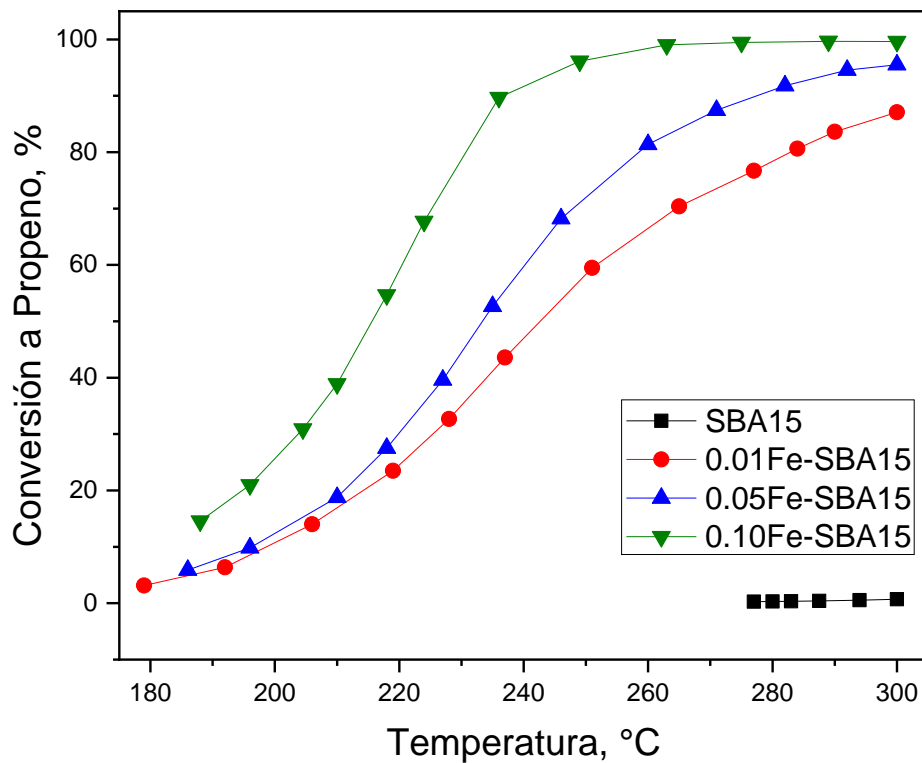


Figura 4.30 Conversión a propeno en los catalizadores de Fe a diferentes temperaturas.

En estos catalizadores también se produjo acetona con conversiones bajas que se mantuvieron durante toda la reacción, 0.12%, 0.25% y 0.38% para 0.01Fe-SBA-15 y 0.05Fe-SBA-15 y 0.10Fe-SBA-15 respectivamente, lo cual está relacionado con la presencia pares ácido-base, estos sitios básicos pueden ser generados por los oxígenos coordinados con el Fe [90], pero como se observa la cantidad de estos sitios es muy baja.

La selectividad a propeno para los catalizadores de Fe se muestra en la figura 4.31, donde en este caso la tendencia es inversa a la conversión, $0.01\text{Fe-SBA-15} > 0.05\text{Fe-SBA-15} > 0.10\text{Fe-SBA-15}$ esto es debido que, aunque 0.10Fe-SBA-15 tiene la mayor conversión a propeno también produce el triple de acetona en comparación con 0.01Fe-SBA-15 , pero estos resultados no demeritan la naturaleza fuertemente ácida de estos catalizadores.

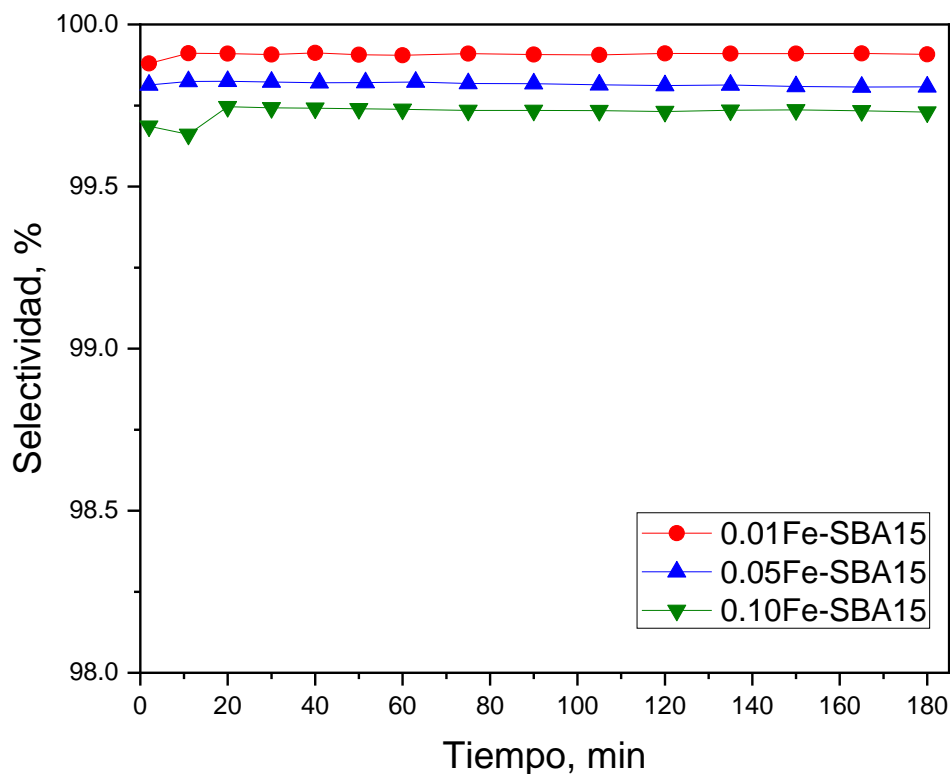


Figura 4.31 Selectividad a propeno en los catalizadores de Fe.

En la tabla 4.7 se resumen los resultados obtenidos de las gráficas, donde se observa el alto porcentaje de conversión para 0.10Fe-SBA-15 y además la alta selectividad a propeno para todos los catalizadores. En adición en la tabla se aprecian las velocidades de reacción a la producción de propeno las cuales están un poco debajo de las obtenidas por los catalizadores de Al, sólo el de mayor contenido de Fe está en la misma magnitud.

De la misma manera en la tabla 4.7 se encuentran las energías de activación en la que se aprecia una disminución en esta conforme se incrementa la cantidad de Fe dopado, lo que es consistente con los resultados obtenidos y descritos anteriormente, así mismo estos resultados son comparables con otros, incluso mejores, por ejemplo, Armenta y col., reportó la actividad de esta reacción para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con conversiones del 63% y selectividad a propeno del 45% [62], Turek y col., usó Fe_2O_3 obteniendo conversiones de apenas 5.8% a 200°C [92] y El-Sharkawy y col., que utilizó Fe_2O_3 soportado en TiO_2 obtuvo conversiones entre 75 – 90% a temperatura entre 320°C – 360°C [110], además otros trabajos donde usaron materiales de mayor costo y con métodos de síntesis de difícil acceso [111, 112].

Tabla 4.7 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Fe.

Catalizador	Conversión a Propeno, %	Selectividad a Propeno, %	Velocidad de reacción, $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Energía de Activación kJ mol^{-1}
SBA-15	0.70	N.A.	1.05×10^{-5}	98.56
0.01Fe-SBA-15	87.10	99.90	1.25×10^{-3}	83.70
0.05Fe-SBA-15	95.50	99.80	1.37×10^{-3}	79.05
0.10Fe-SBA-15	99.63	99.73	1.43×10^{-3}	72.10

N.A: No aplica

4.2.9 Descomposición de H_2S en los catalizadores Fe-SBA-15

A continuación, se encuentra el estudio de la descomposición de H_2S en los catalizadores de Fe, en la figura 4.32 se observan las conversiones de 0.01Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas, donde se observa claramente que presenta una mayor actividad catalítica en

comparación con los catalizadores de Al. Para este material se obtuvieron 1.03, 3.85, 11.50 y 26.20% a 500, 600, 700 y 800°C, respectivamente, mostrando la tendencia al aumento de la conversión con el incremento de la temperatura.

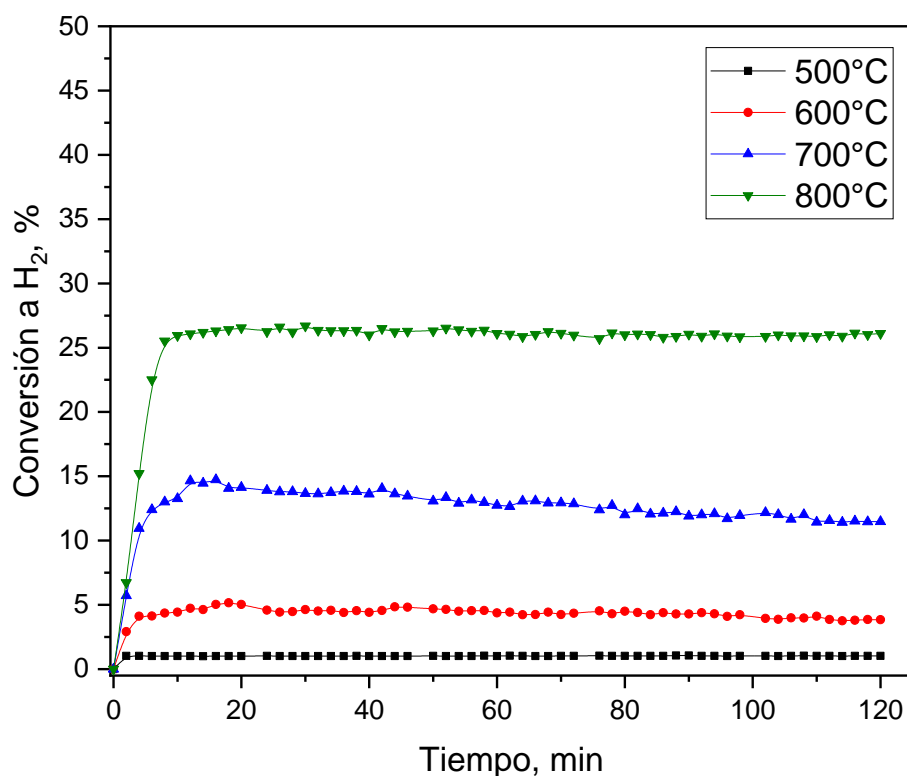


Figura 4.32 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.01Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Por otro lado, en la figura 4.33 se observa la conversión a H₂ en el material 0.05Fe-SBA-15, donde en comparación al material con 0.01Fe/Si se observa un ligero incremento, quedando de la siguiente manera, 1.30, 6.00, 15.00 y 31.50% para 500, 600, 700 y 800°C respectivamente, con lo que se puede ver que la presencia de mayor contenido de Fe dopado en la sílice crea más sitios activos que favorecen esta reacción.

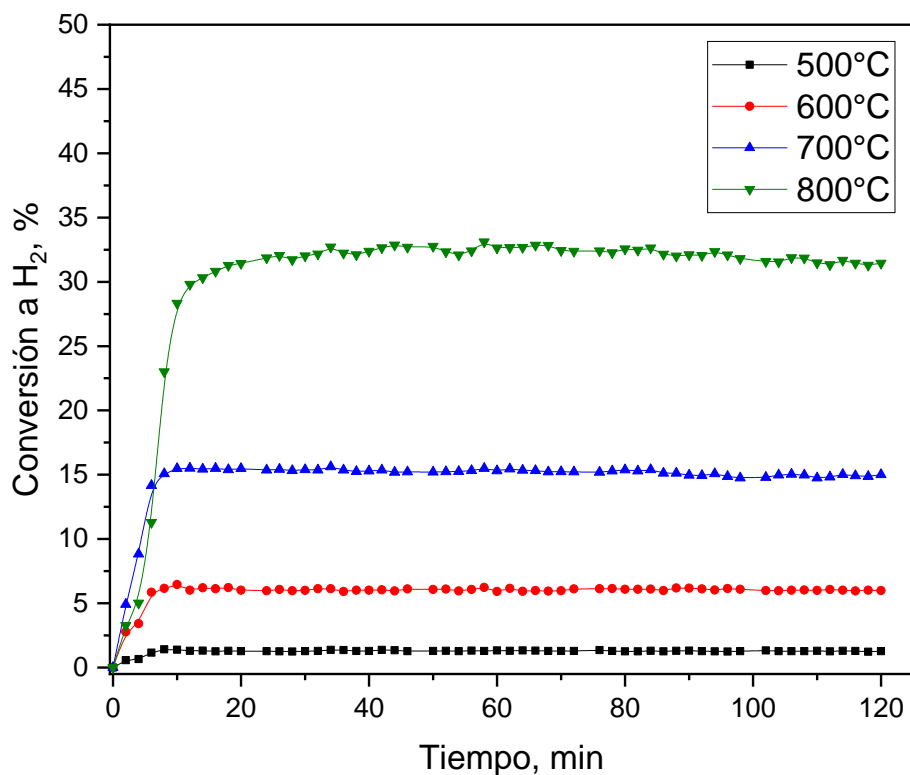


Figura 4.33 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.05Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Así mismo el efecto de la cantidad de Fe agregada se ve en la figura 4.34 donde se muestra la conversión para 0.10Fe-SBA-15 y donde igualmente hay un incremento en la conversión a las diferentes temperaturas, 1.73, 7.95, 17.70 y 33.60% para la temperatura de 500, 600, 700 y 800°C respectivamente. De la misma forma que los catalizadores de Al, todos los de Fe mostraron buena estabilidad ya que no se observó aparente desactivación o descenso de la conversión con el transcurso de la reacción.

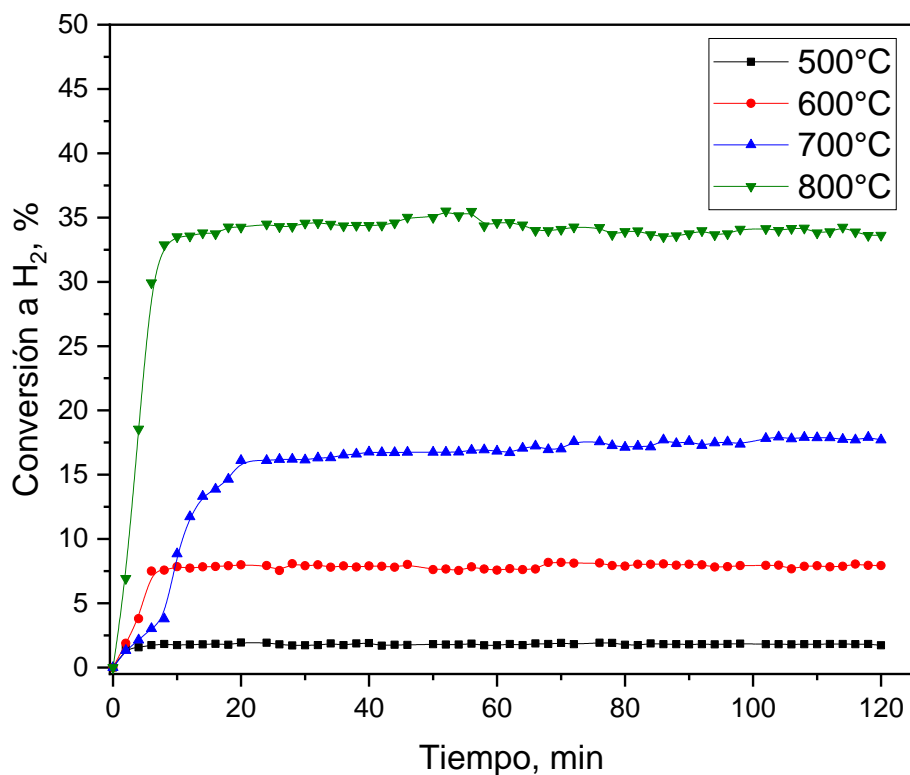


Figura 4.34 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.10Fe-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Por último, se encuentra la conversión de H₂ para el catalizador que se le realizó un proceso de reducción (figura 4.35), en este se observó un mismo efecto en la actividad catalítica que para el catalizador reducido de Al, es decir, una disminución de la conversión en comparación con el material sin reducir, mostrando conversiones en el orden del catalizador con menor cantidad de Fe, 1.95, 4.02, 15.05, 26.10% a 500, 600, 700 y 800°C, con lo cual el efecto de la reducción fue negativo.

Este puede ser debido a que, durante la reacción descomposición, el H₂S interacción con el metal creando fase sulfuradas que son más activas en esta reacción, sin embargo estudios han demostrado que para lograr un mayor porcentaje de sulfuración a menores temperaturas, ésta se lleva a cabo de mejor manera en fases oxidadas, donde los oxígenos ayudan a una mejor

adsorción de H_2S e iniciar el proceso de sulfuración [113, 114], por esto el proceso de reducción pudo provocar que la sulfuración no se llevara completamente lo que redujo la actividad catalítica.

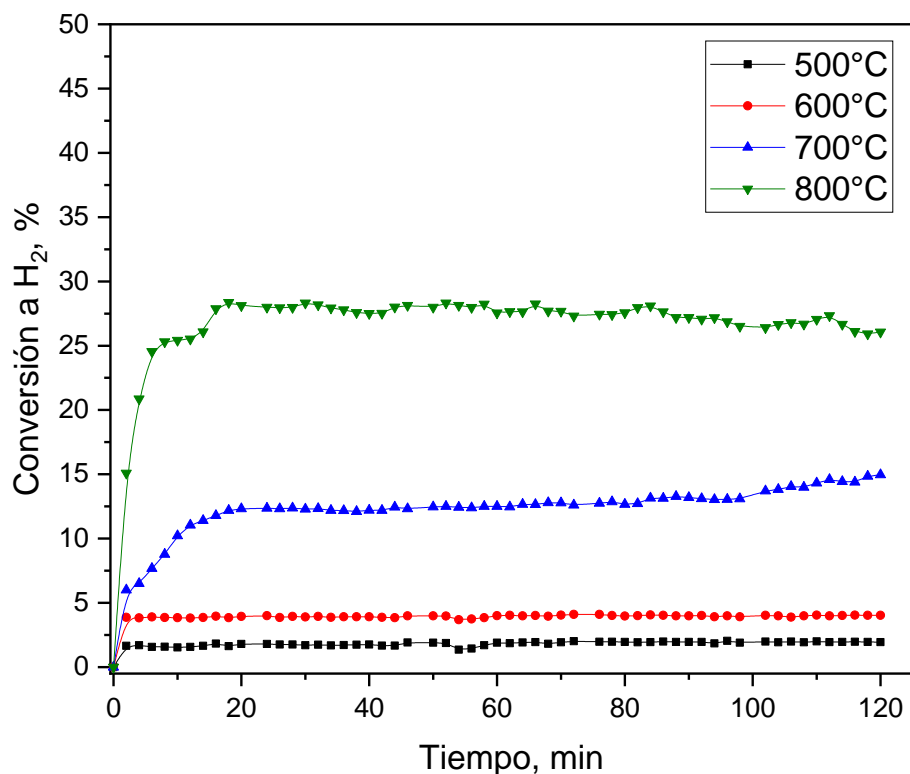


Figura 4.35 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.10Fe-SBA-15-R a diferentes temperaturas.

En la figura 4.36 se muestra la comparación de las conversiones a H_2 de todos los materiales a la temperatura de 800°C , que al igual para el Al fue la temperatura donde se obtuvo la mayor conversión, dada la naturaleza endotérmica de la reacción, en esta figura observamos que el aumento en el contenido de Fe incrementa la producción de H_2 , además como se mencionó el proceso de reducción al material con mayor contenido de Fe no favoreció la conversión.

Los valores de conversión para estos catalizadores en general son comparables con otros materiales a base de Fe estudiados en otros trabajos reportados, por ejemplo: Reshetenko y col., usaron $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en esta misma reacción obteniendo conversiones de 32% aproximadamente a 600°C , pero usando una mayor cantidad de catalizador que en este trabajo y casi la misma cantidad de H_2S alimentado [19]. Por otro lado, Chivers y col., empleó diferentes tipos de sulfuros de Fe (FeS , FeS_2 y Fe_7S_8) obteniendo conversiones no mayores del 10% a 800°C y además usando 20 g de catalizador en cada prueba [17, 18], mientras que Kraia y col., obtuvieron conversiones de aproximadamente 24 y 28% a 800 y 850°C respectivamente usando un catalizador de Fe impregnado en CeO_2 , al 20% la relación masa entre Fe y CeO_2 y con 250 mg de catalizador empacado en cada reacción [20].

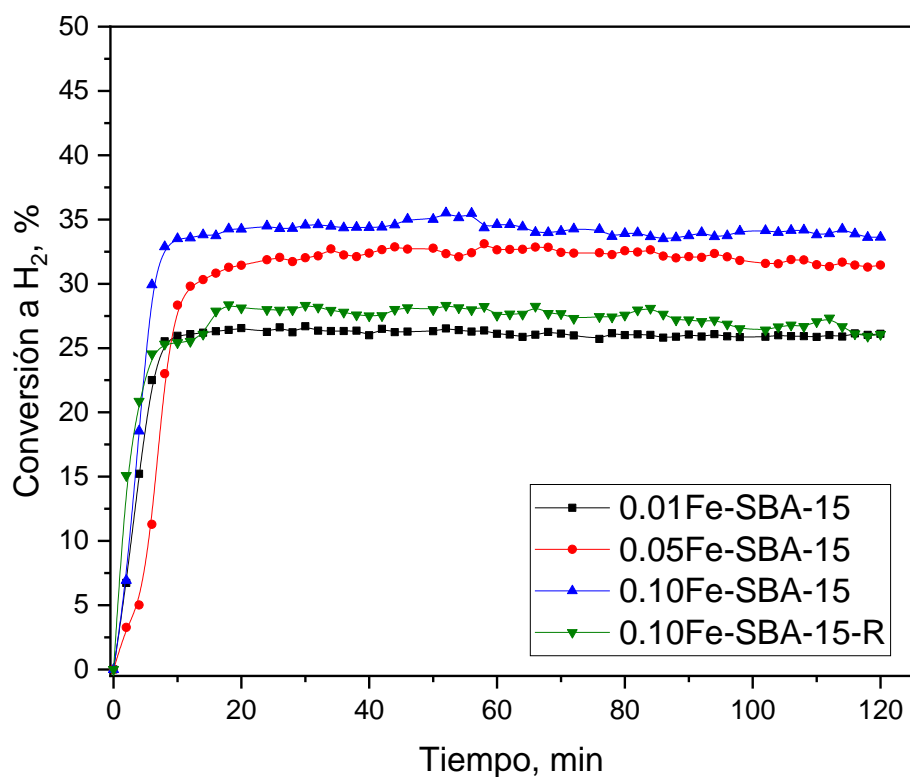


Figura 4.36 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en los catalizadores de Fe a 800°C .

En la figura 4.37 se observan las velocidades de reacción obtenidas para los catalizadores de Fe a diferentes temperaturas a los 120 min de reacción, donde en comparación con las conseguidas con los catalizadores de Al, muestran casi cuatro veces más cantidad de H₂ producido, aproximadamente 0.55 mol de H₂ h⁻¹ por gramo de material, así mismo también se observa el efecto del incremento de la temperatura y la cantidad de Fe dopado con la cantidad de H₂ obtenido, y al igual que los catalizadores de Al se observó un efecto negativo del proceso de reducción previo a la reacción, obteniendo velocidades parecidas a 0.01Fe-SBA-15 sin tratamiento previo.

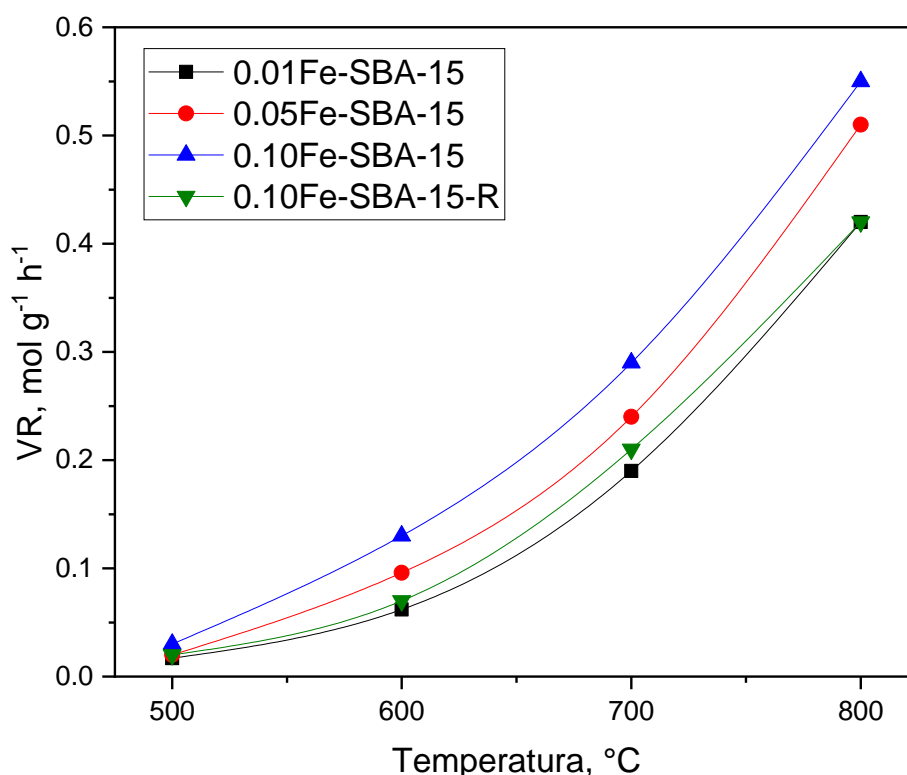


Figura 4.37 Velocidad de reacción de los catalizadores de Fe en la descomposición de H₂S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción.

Estas velocidades de reacción a las diferentes temperaturas también se ajustaron a la ecuación de Arrhenius linealizada, mostrando buena correlación lineal de los datos

experimentales medidos, como se ve en la figura 4.38 y que además se pueden ver en la tabla 14 todos los factores de correlación están por arriba de 0.99, en esta misma tabla se presentan las energías de activación calculadas a partir de ajuste.

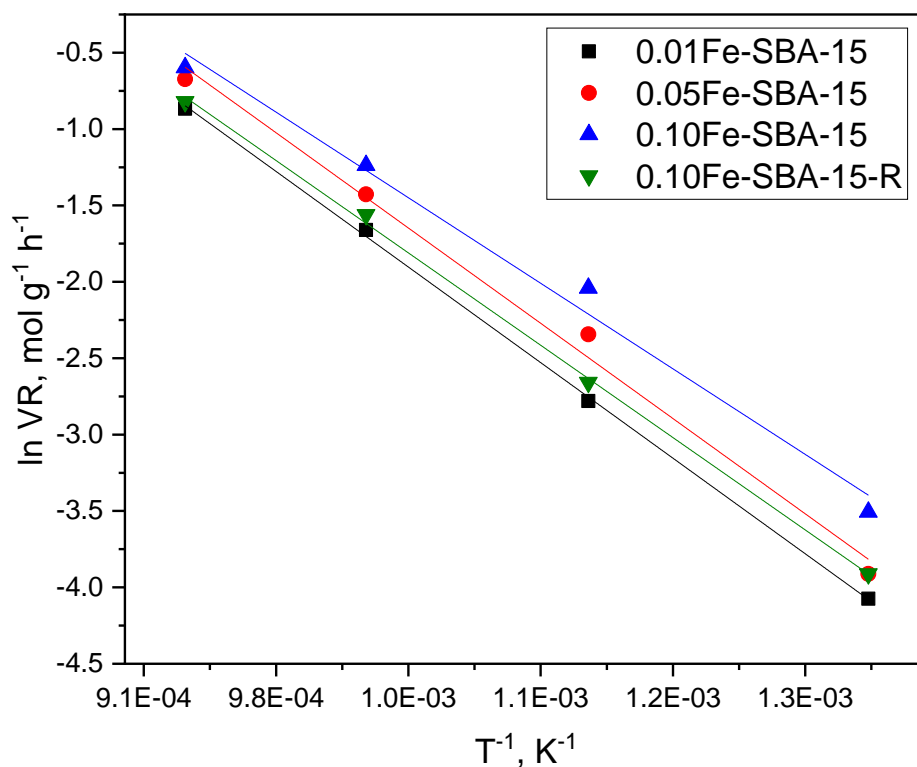


Figura 4.38 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Fe.

En la tabla 4.8 se observa algunos parámetros obtenidos de la reacción estudiada en los diferentes catalizadores a la mayor temperatura de reacción con la cual se obtuvo la mayor conversión. En esta se observa la tendencia del aumento de la conversión con la velocidad de reacción y con la cantidad de Fe dopado, además acorde a la disminución de la energía de activación, lo cual resulta congruente. Los valores de la energía de activación obtenidos en este

trabajo resultan ser inferiores que algunos trabajos reportados, por ejemplo: Reshetenko y col., usando α -Fe₂O₃ obtuvo valores de 103 kJ/mol [19], mientras que Kraia y col., Fe/CeO₂ obtuvo valores de 78 kJ/mol [20], mientras que el catalizador de Fe con los mejores resultados de conversión y velocidad de reacción en este trabajo se obtuvo una energía de activación de 66.5 kJ/mol, además mencionar que estos dos trabajos mencionados el cálculo de la energía se activación se obtuvieron de manera similar.

Tabla 4.8 Parámetros obtenidos de la descomposición de H₂S en los catalizadores de Fe a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción.

Catalizador	Conversión, %	VR, mol g ⁻¹ h ⁻¹	E _A , KJ mol ⁻¹	R ²
0.01Fe-SBA-15	26.20	0.42	74.3	0.990
0.05Fe-SBA-15	31.50	0.51	74.1	0.993
0.10Fe-SBA-15	33.60	0.55	66.5	0.999
0.10Fe-SBA-15-R	26.10	0.42	71.8	0.999

VR: Velocidad de reacción

EA: Energía de Activación

El catalizador con mayor contenido de Fe usado en la reacción fue analizado por DRX a alto ángulo, en la figura 4.39 se observa el difractograma del 0.10Fe-SBA-15 fresco y usado, donde es posible apreciar que las señales de la fase hematita (Fe₂O₃) encontradas en el catalizador antes de ser usado desaparecieron y cuando fue usado aparecieron las señales de FeS en la forma de Trolita [PDF 98-006-8852] [115], con lo cual se concluye que con el transcurso de la reacción y a las temperaturas de trabajo se favorece la sulfuración del Fe dopado. Esto hace suponer que el Fe³⁺ de la fase óxido se reduce a Fe²⁺ y simultáneamente se transforma a la fase sulfurada, tal como lo reportó Reshetenko y col., donde el α -Fe₂O₃ después de la reacción se transformó a FeS [19].

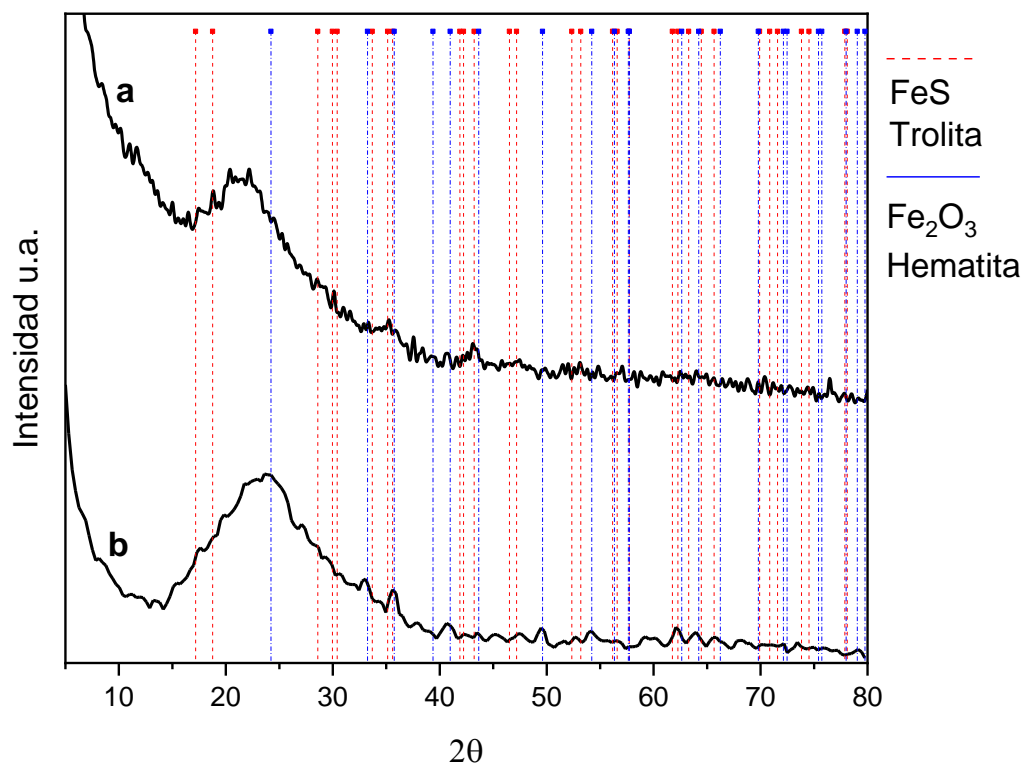


Figura 4.39 Difractograma del catalizador 0.10Fe-SBA-15 a) después de la reacción y b) fresco sin usar.

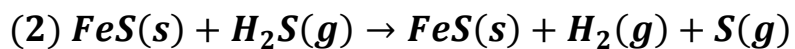
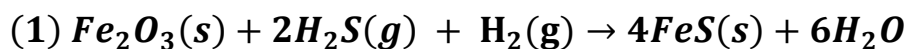
Así mismo, se ha reportado en varios trabajos previos por otros autores que los catalizadores sulfurados presentan mejores actividades en esta reacción que los oxidados y reducidos [17, 18, 20], por lo que la formación de la especie Trolita (FeS) es de gran importancia para la actividad catalítica mostrada en estos materiales.

Por otro lado, también se observó desde el inicio de la reacción a cada temperatura, la aparición de S en las paredes del reactor tal como se vio en los catalizadores de Al y como se ve en la figura 4.40, debido a que el azufre dentro del reactor al estar a temperatura superiores de su punto de ebullición sale en forma de vapor y al llegar a zonas más fría se condensa, asimismo sabemos que la cantidad de S producido en una relación molar 1:1 con el H₂.



Figura 4.40. Formación de azufre en las paredes de la rama de salida del reactor en los catalizadores de Fe.

Con estas observaciones se puede suponer que la producción de H_2 inicialmente se da por un proceso de dos etapas simultáneas, la primera ocurre a las temperaturas más bajas de reacción donde primero el H_2S se absorbe en el Fe y los oxígenos, para posteriormente formar el FeS conforme la temperatura se incrementa y la segunda cuando el FeS ya está formado y se produce el H_2 y S tal como se puede ver en las siguientes reacciones químicas:



En seguida cuando se ha sulfurado completamente el catalizador sólo va a ocurrir la segunda reacción, donde en adición con el efecto de la temperatura se logran alcanzar las conversiones superiores al 30% a los 800°C para 0.05Fe-SBA-15 y 0.10Fe-SBA-15, mientras que el aumento de la actividad también se relaciona con la cantidad de Fe debido a que entre más metal más fases sulfuradas de este se pueden formar y así incrementar la actividad catalítica.

4.3 Catalizadores de Co

4.3.1 Determinación de contenido de Co en los catalizadores Co-SBA-15

Las cantidades reales del Co dopado en la SBA-15 se reportan en la tabla 4.9 las cuales fueron determinadas por AA mediante una digestión ácida y por EDS durante los estudios por SEM. En esta tabla es posible observar que no hay grandes diferencias entre las cantidades determinadas por estas dos técnicas y a su vez tampoco hay diferencias con la cantidad teórica agregada durante la síntesis de los catalizadores, a excepción de 0.10Co-SBA-15 por EDS donde la diferencia si es significativa, pero puede ser debida a que la técnica sólo detecta la cantidad de Co más externo en la superficie del material. Estos resultados siguen demostrando que con el método de síntesis EISA hay muy pequeñas pérdidas del metal dopado.

Tabla 4.9 Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA.

Catalizador	Relación Molar Teórica M/Si	Relación Molar EDS M/Si	Relación Molar AA M/Si
0.01Co-SBA-15	0.01	0.011	0.009
0.05Co-SBA-15	0.05	0.046	0.046
0.10Co-SBA-15	0.10	0.089	0.095

N.D. No determinado.

M: Metal dopado

4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores de Co-SBA-15

Los análisis por DRX a bajo ángulos para los catalizadores con Co se muestran en la figura 4.41, donde se observa que al igual que la SBA-15, el 0.01Co-SBA-15 presenta los tres picos de los planos d_{100} , d_{110} y d_{200} lo que nos indica que existe un alto grado de ordenamiento hexagonal de poros, mientras que el 0.05Co-SBA-15 desaparece el plano d_{200} y para el 0.10Co-SBA-15 desaparece d_{110} y d_{200} , y permaneciendo el plano d_{100} para los tres catalizadores de Co con una disminución de la intensidad del pico, lo que significa que se perdió el ordenamiento hexagonal, pero aun así este ordenamiento es muy bueno, además se observa un desplazamiento de este pico hacia valores más alto en 2θ a causa posible contracción de la estructura [116].

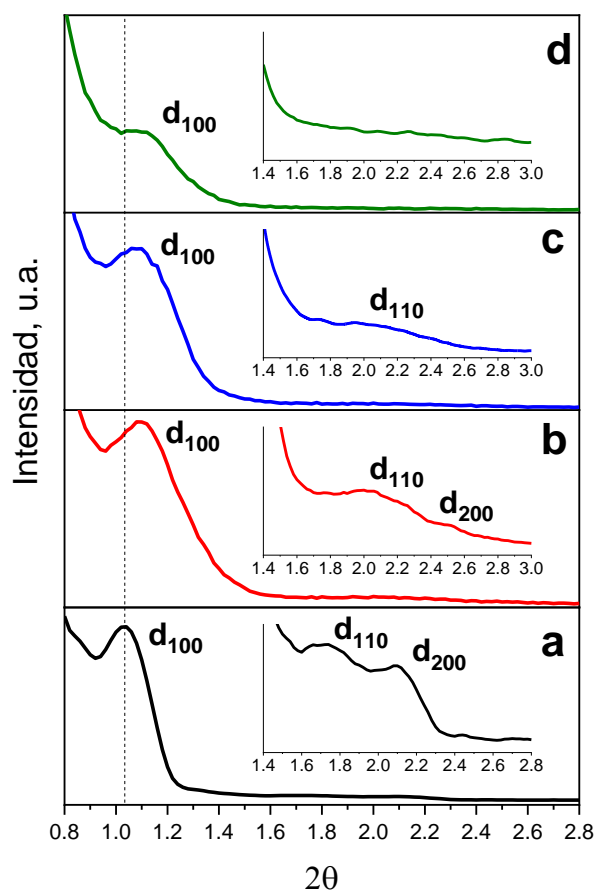


Figura 4.41. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Co-SBA-15, c) 0.05Co-SBA-15 y d) 0.10Co-SBA-15.

En la figura 4.42 se muestran los difractogramas a alto ángulo de los catalizadores de Co, donde al igual que los de Al no es posible apreciar de manera clara picos que nos demuestren la presencia de especies cristalinas de Co, aunque en el material con mayor contenido de Co se lograron detectar muy pequeñas señales que corresponden a la fase espinela Co_3O_4 (PDF 00-042-1467), además se observa la banda ancha que corresponde a la sílice amorfa de la SBA-15[117, 118]. De esta misma manera esta ausencia de picos o en su caso muy pequeños es debido a que el Co quedó incluido dentro de la red estructura de la SBA-15 o que quedó altamente disperso en su superficie.

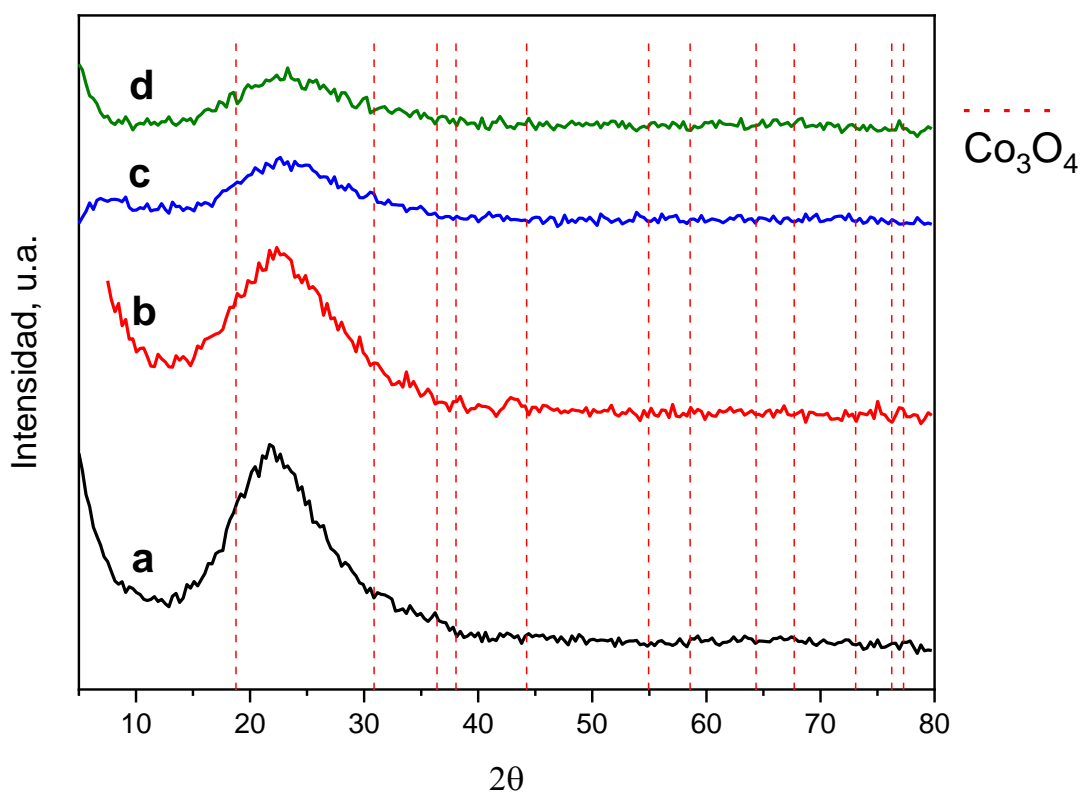


Figura 4.42 Difractogramas de rayos X a alto ángulo:
a) SBA-15 b) 0.01Co-SBA-15, c) 0.05Co-SBA-15 y d) 0.10Co-SBA-15.

4.3.3 Caracterización textural por adsorción de N₂ de Co-SBA-15

En la figura 4.43 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C de los catalizadores de Co donde es posible apreciar que todos tienen un tipo de isoterma tipo IV típico de materiales mesoporosos y lazos de histéresis tipo H1 propio de poros cilíndricos alargados y homogéneos [77]. Claramente se observa que cuando el Co se ingresó en la sílice hay un incremento de la capacidad de adsorción que refleja en un aumento de la superficie específica.

También es posible observar que el 0.01Co-SBA-15 tiene la mayor capacidad de adsorción y con esto la mayor superficie y además ésta disminuye con el incremento de la cantidad de Co. Esto puede ser debido al posible bloqueo de los poros, además de deformaciones en la estructura tal como se vio por DRX a bajo ángulo.

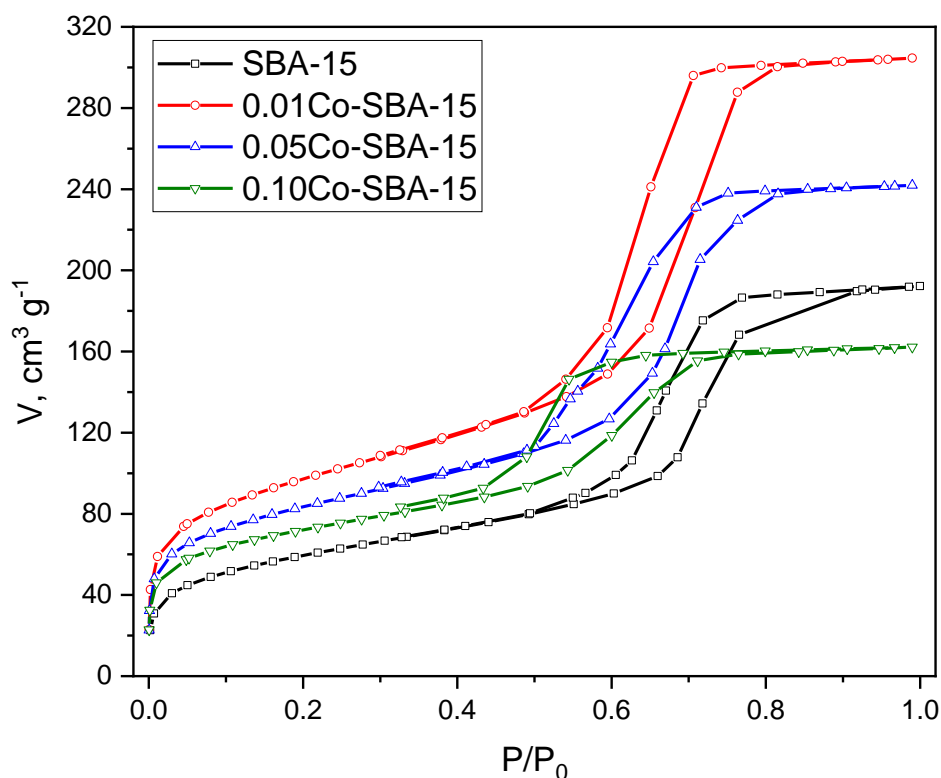


Figura 4.43 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C de la SBA-15 y los catalizadores de Co.

En la tabla 4.10 se encuentran las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores de Co y tal como se observó en la isoterma el material 0.01Co-SBA-15 fue el que presentó una mayor superficie y esta disminuyó cuando el Co se incrementó. Los diámetros de poro de los materiales mostraron una disminución con el Co presente, pero no fue tan drástica como en el caso de Al y Fe, por otro lado, el volumen de poro de 0.01Co-SBA-15 y 0.05Co-SBA-15 mostraron un aumento, mientras que 0.10Co-SBA-15 una disminución, tal como se observó en la isoterma de adsorción.

Tabla 4.10 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Co.

	$S_{\text{esp}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{P}}, \text{Å}$	$D_{\text{BJH}}, \text{Å}$	$V_{\text{P}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{100}, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$e, \text{Å}$
SBA-15	218.5	54.4	61.2	0.30	84.9	97.8	43.4
0.01Co-SBA-15	352.7	53.4	54.8	0.47	80.3	92.7	39.3
0.05Co-SBA-15	301.3	50.1	54.6	0.38	80.3	92.7	42.6
0.10Co-SBA-15	257.5	39.1	48.2	0.25	78.8	91.0	51.9

S_{esp} : Superficie específica, D_{P} : Diámetro promedio de poro, D_{BJH} : Diámetro de poro calculado por el método BJH, V_{P} : Volumen de poro, d_{100} : distancia interplanar calculada con la fórmula $d_{100} = \lambda/2\text{sen}\theta$, donde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ y θ es el ángulo de difracción del plano d_{100} obtenido de los difractogramas a bajo ángulo, a_0 : Parámetro de red calculado con la fórmula $a_0 = 2d_{100}\sqrt{3}$ y e : Espesor de pared calculado con la fórmula $e = a_0 - D_{\text{BJH}}$.

Así mismo, en la tabla 4.10 se puede observar que la distancia interplanar y el parámetro de red de los catalizadores presentaron una ligera disminución, lo cual es consistente con el desplazamiento del plano de difracción d_{100} hacia valores más altos en 2θ . Para estos materiales a diferencia de los anteriores se observó una disminución del espesor de pared para 0.01Co-SBA-15 y 0.05Co-SBA-15, mientras que 0.10Co-SBA-15 presentó un aumento posiblemente por el alto contenido del Co quedando sobre las paredes de los poros bloqueándolos parcialmente y con esto provocando un aumento en el ancho de la pared.

4.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Co-SBA-15

A continuación, en la figura 4.44 se encuentran las micrográficas de los catalizadores de Co, en la cuales se aprecia que, a diferencia de los catalizadores con los metales de Al y Fe estudiados, en estos se observaban los filamentos característicos de estos tipos de sílices [119], aunque aglomerados formando partículas más grandes debido al proceso de síntesis usado.

En cambio, los catalizadores de Co presentan partículas sin forma definida y de diferentes tamaños desde muy grandes de entre 10 y 20 micrómetros hasta muy pequeñas menores de 1 micrómetro, lo cual puede ser debido a que después del proceso de calcinación del material se realiza una trituration de este pudiéndose formar estas partículas.

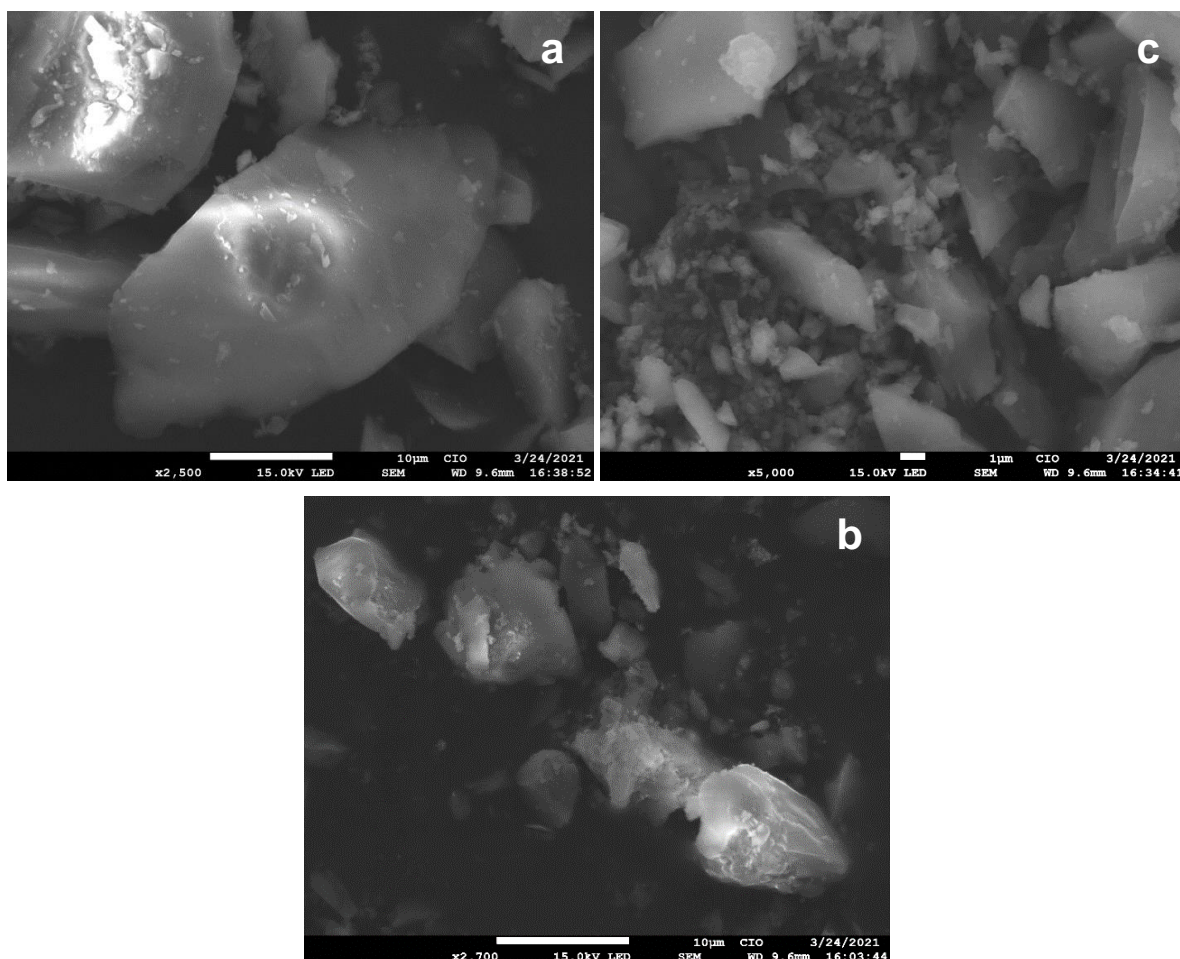


Figura 4.44. Micrográficas SEM de los catalizadores de Co: a) 0.01Co-SBA-15, b) 0.05Co-SBA-15 y c) 0.10Co-SBA-15.

4.3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Co-SBA-15

En la figura 4.45 se observa los espectros FTIR de los catalizadores de Co y la SBA-15 pura, donde todos los materiales presentan las bandas en 1080 cm^{-1} y 804 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica de los grupos Si-O-Si respectivamente, mientras que la vibración de flexión del este mismo grupo se observa en 460 cm^{-1} . Por otro lado, la banda ancha en 3464 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos silanoles (Si-OH) y moléculas de agua fisisorbidas, mientras que la banda 1641 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de los grupos Si-OH [74, 79].

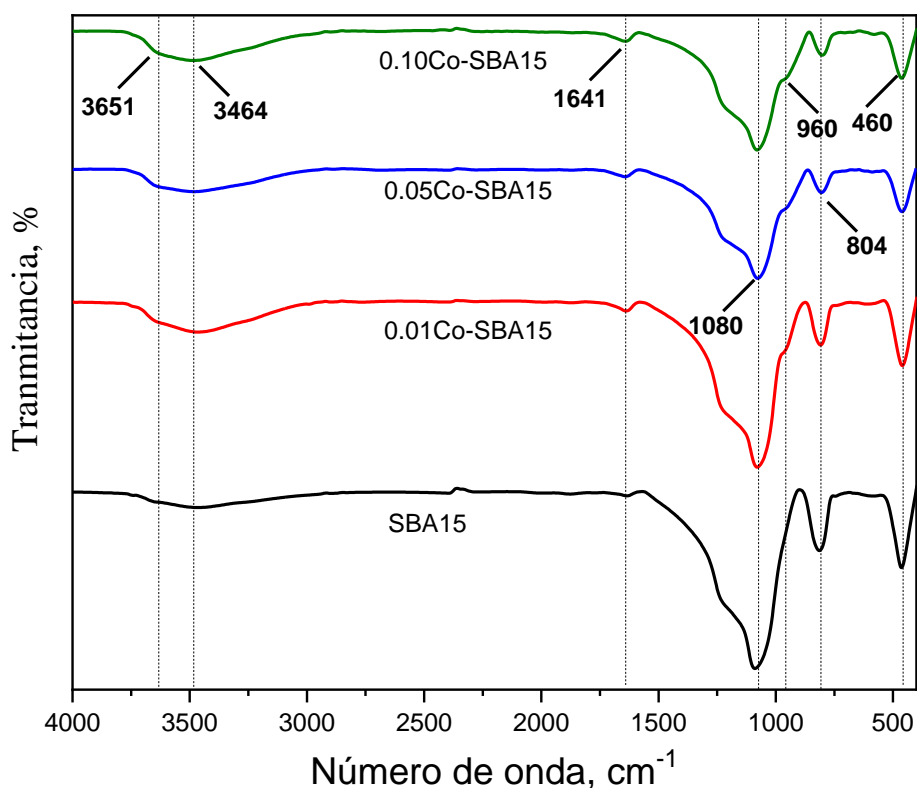


Figura 4.45. Espectros FTIR de los catalizadores de Co.

Así mismo en los catalizadores Co se puede observar la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos Si-O-Si ($460, 804$ y 1080 cm^{-1}) con respecto a la sílice pura, este efecto es debido a que algunos átomos de Si son reemplazados por el metal dopado quedando dentro de la estructura de la sílice, de la misma manera también se puede ver que las bandas correspondientes a los grupos Si-OH (3464 y 1640 cm^{-1}) tienen un ligero crecimiento con respecto a la SBA-15 pura, esto puede ser debido a la presencia de los metales de menor valencia que sustituyeron al silicio tetravalente, lo que causa una deficiencia de carga la cual es compensada con moléculas de agua [80].

Además, se observa la banda ubicada en 964 cm^{-1} en forma de hombro lo que es evidencia de la incorporación de los metales dopados en la red estructural de la sílice, la cual en estructuras de silicatos se asigna a defectos en la estructura de la forma Si-O-T, donde T = Heteroátomo en este caso Co [74, 81]. Por otra parte, se observó una ligera banda alrededor de 3651 cm^{-1} esta banda puede ser asignada a la presencia de grupos de la forma $\text{Si}_3\text{-O-T-OH}$, que a su vez pueden generar sitios ácidos tipos Brönsted [82], aunque para estos catalizadores esta banda se ve con menor intensidad que para los anteriormente descritos.

4.3.6 Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) de los catalizadores Co-SBA-15

Los espectros de UV-Vis RD de los catalizadores de Co se muestran en la figura 4.46 donde también se realizó un ajuste a la función de Lorentz para encontrar los máximos de las bandas de absorción, en esta figura se observó que la absorción aumenta con la incorporación del metal comparada con la SBA15 y también aumentan de acuerdo con el incremento de la cantidad dopada. Las bandas que se encuentran en 225 y 255 nm corresponden a la transferencia de carga del enlace $\text{O}^{-2} - \text{Co}^{+3}$ [120], mientras que la señal en 350 nm que se ve más definida en 0.10Co-SBA-15, corresponde a la absorbancia de la fase espinela de Co_3O_4 lo que también confirma lo visto por DRX donde esta fase sólo detectó en este mismo material. Por último, las bandas ubicadas en $520, 593$ y 640 nm se asignan al Co^{+2} en ambientes tetra-coordinados dentro de la red estructural de la sílice [121].

Con estos resultados también se confirma que el Co, quedó dentro de la red estructural de los materiales en ambientes tetra-coordinados reemplazando al Si, y muy pequeñas cantidades de Co_3O_4 quedó fuera y/o altamente disperso lo que no permitió que se encontraran señales bien definidas de esta fase en el estudio de DRX a alto ángulo.

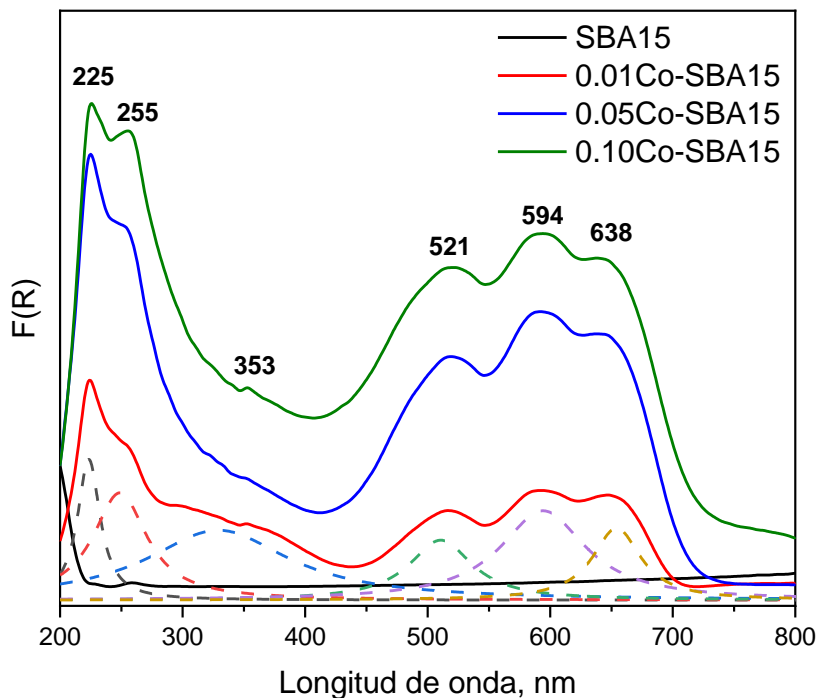


Figura 4.46 Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Co.

4.3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR) de los catalizadores de Co-SBA-15

Los perfiles TPR de los catalizadores de Co se encuentran en la figura 4.47, donde se puede observar que el catalizador de menor cantidad del metal no presentó picos de la reducción de fases de Co, esto debido que en este material el Co quedó en su gran mayoría dentro de la red estructural de la sílice, tal como se había visto en los análisis por DRX y UV-Vis RD.

En cambio, los catalizadores 0.05Co-SBA-15 y 0.10Co-SBA-15 presentaron picos en las mismas zonas, la primera entre 200 – 250°C, que se asigna a la reducción de la fase Co_3O_4 a CoO [122], la siguiente zona entre 390 – 500°C pertenece a la reducción de la forma CoO a Co^0 , mientras que la tercera zona con máximos en 605°C y 620°C para estos materiales respectivamente se atribuyen a la reducción de especies de Co (CoO o Co-Si) fuertemente enlazados en la superficie de la sílice [123] y por último los picos a temperatura superiores a 800°C se poder atribuir a la reducción del Co que está dentro de la red estructural fuertemente enlazada por lo que fue necesaria mayor temperatura para su reducción [116].

Como se puede ver en la figura 4.47 el catalizador con mayor contenido de Co presenta picos de consumo de H_2 más intensos, lo que confirma lo visto por DRX y UV-Vis RD, es decir que este material tiene las mayores cantidades de Co fuera red estructural en la forma Co_3O_4 , mientras que para 0.05Co-SBA-15 estas señales son pequeñas y para el 0.01Co-SBA-15 no se observaron señales claras de fases reducidas, con lo cual la cantidad de Co fuera de la red es menor o incluso casi toda quedó dentro de la red estructural.

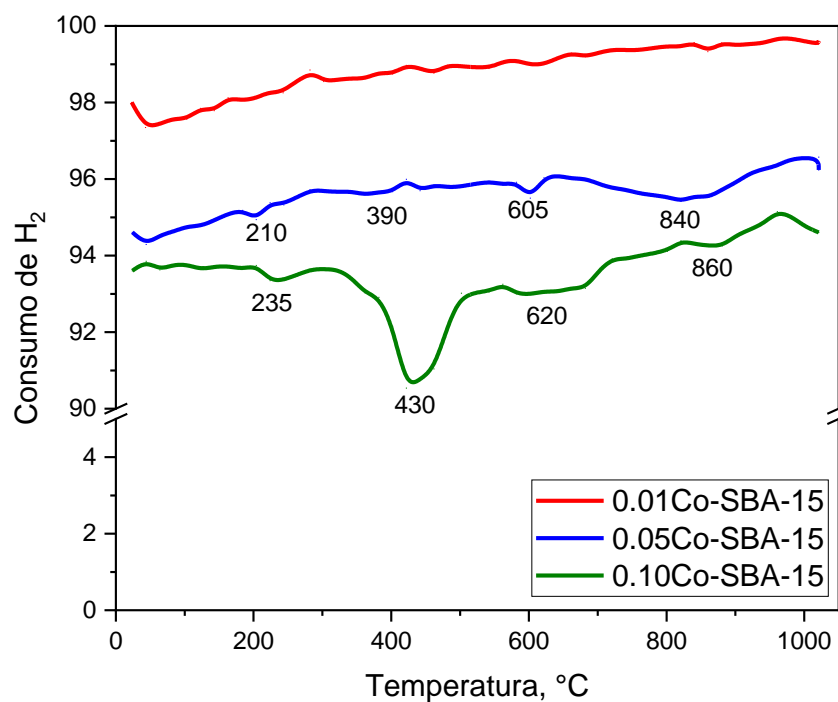


Figura 4.47 TPR de los catalizadores de Co.

4.3.8 Conversión de 2-propanol en los catalizadores Co-SBA-15

La conversión de 2-Propanol en los catalizadores de Co se muestran en la figura 4.48 en la que se observa que presentan menores conversiones hacia propeno en comparación con los catalizadores de Al y Fe, menores al 50% de conversión, además se desactivan con el transcurso del tiempo y el porcentaje de conversión incrementa con la cantidad de Co dopado. Aunque la producción de propeno es considerable, también se originó acetona en cantidades de 1.60%, 3.43% y 8.08% para 0.01Co-SBA-15, 0.05Co-SBA-15 y 0.10Co-SBA-15 al inicio de la reacción respectivamente y después disminuyen hasta 1.02%, 2.64% y 5.36% al final de la reacción.

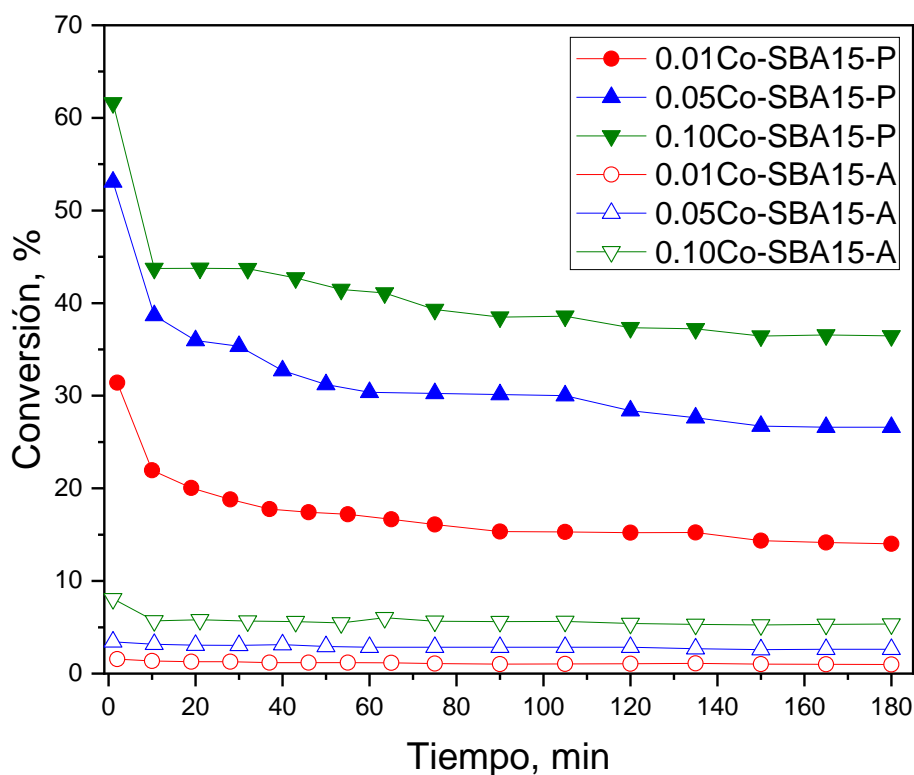


Figura 4.48 Conversión a propeno (P) y acetona (A) de los catalizadores de Co en la reacción de conversión de 2-propanol a 300°C.

En este caso la actividad de los catalizadores también está influenciada por la población de los sitios ácidos ya que ésta aumenta con el contenido del metal determinada por los análisis de AA y EDS, además de los análisis por UV-Vis RD, estos sitios son poco activos y se desactivan con el transcurso de la reacción, ya que al disminuir la temperatura las conversiones presentan caídas muy pronunciadas con conversiones menores al 5% a 250°C como se puede ver en la figura 4.49.

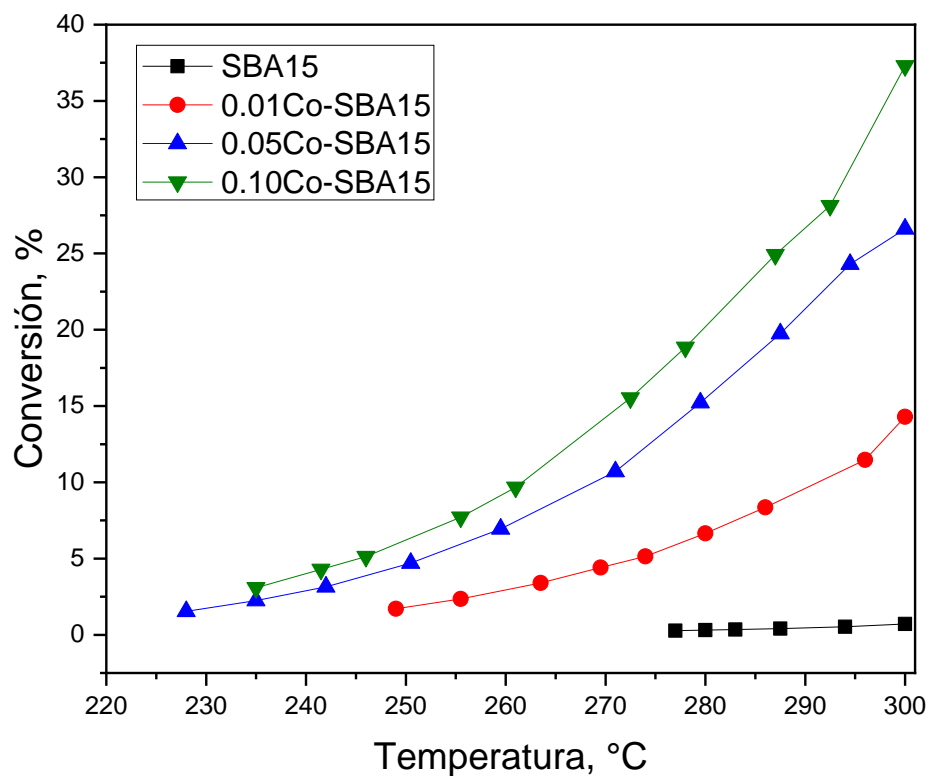


Figura 4.49 Conversión a propeno de los catalizadores de Co a diferentes temperaturas.

Por otro lado, la producción de acetona en este tipo de catalizadores se debe a presencia de sitios básicos que pueden ser generados por la fase Co_3O_4 que está presente en todos los catalizadores, incrementándose conforme incrementó la cantidad de Co dopado, como se demostró por los análisis UV-Vis RD y TPR [124].

Por su parte la selectividad a propeno tiene un comportamiento inverso a su conversión como se ve en la figura 4.50, es decir, el 0.10Co-SBA15 es el menos selectivo a propeno, debido a que produce una mayor cantidad de acetona por los sitios básicos presentes originados por las especies de Co_3O_4 que están en mayor proporción en este material. Así mismo, se observa el comportamiento de la selectividad a acetona la cual si se incrementó con el aumento del contenido de Co.

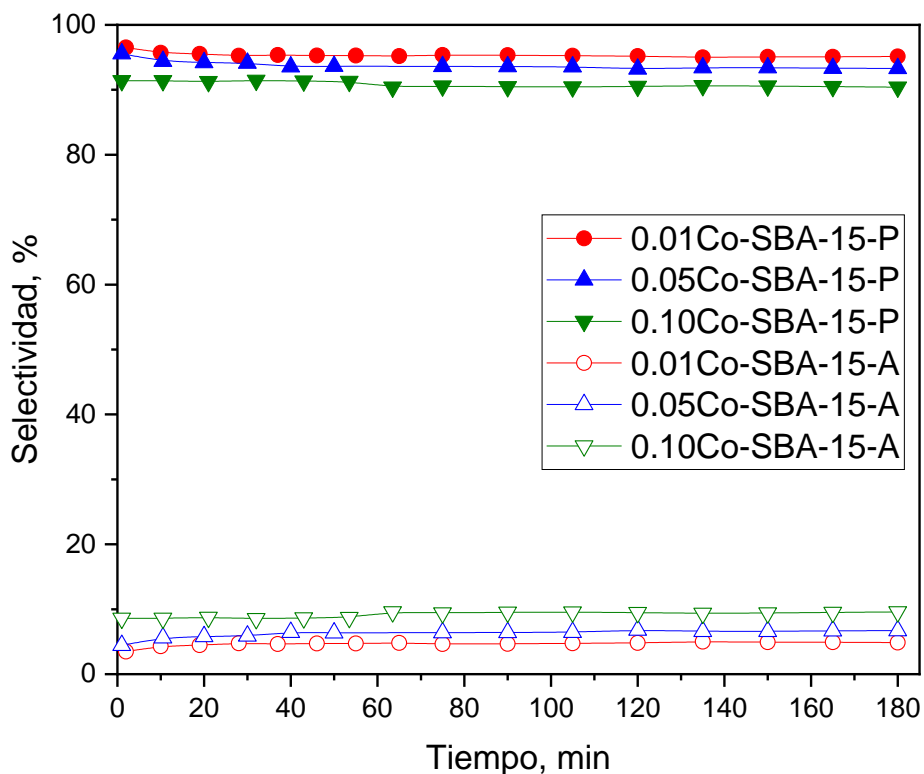


Figura 4.50 Selectividad a propeno y acetona en los catalizadores de Co.

En la tabla 4.11 se encuentran las conversiones y selectividades a propeno y acetona a los 180 min de reacción y a 300°C de temperatura, donde la conversión de estos dos productos crece con la cantidad de Co dopada, la selectividad hacia propeno terminó por arriba del 90%, mientras que la selectividad a acetona no superó el 10% para el catalizador con mayor

producción de este compuestos, con esto los catalizadores Co presentan tanto sitios ácido como básico, predominando en cantidad y fuerza los ácidos.

Por otro lado, la velocidad de reacción es menor en comparación con los catalizadores de Al y Fe, aproximadamente 3.5 veces menos para los catalizadores de cobalto. La energía de activación si muestra una tendencia a disminuir conforme la cantidad de propeno y acetona aumenta y con el contenido de Co.

Tabla 4.11 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Co.

Catalizador	Conversión Propeno, %	Conversión Acetona, %	Selectividad Propeno, %	Selectividad Acetona, %	VR, mol g ⁻¹ min ⁻¹	EA, kJ mol ⁻¹
SBA-15	0.70	0.00	N.A.		0.10x10 ⁻⁴	98.56
0.01Co-SBA- 15	14.10	0.98	95.14	4.86	2.15x10 ⁻⁴	92.10
0.05Co-SBA- 15	26.61	2.64	93.30	6.70	4.20x10 ⁻⁴	85.43
0.10Co-SBA- 15	36.46	5.36	90.40	9.60	6.00x10 ⁻⁴	81.46

VR: Velocidad de reacción

EA: Energía de activación

En general las conversiones obtenidas con estos catalizadores si están por debajo que las reportadas por trabajos previos [59-62, 124] aunque esto no indica que no se puedan usar en la reacción de descomposición de H₂S.

4.3.9 Descomposición de H₂S de los catalizadores Co-SBA-15

Siguiendo con el estudio de los catalizadores de Co en las figuras siguientes se muestran las actividades catalíticas en la descomposición de H₂S, en la figura 4.51 se encuentran las cinéticas de reacción del material 0.01Co-SBA-15, que mostró actividad desde los 400°C, pero con conversiones muy bajas a penas 0.80% al final de la reacción, cuando se incrementó la temperatura a 500°C la conversión se aumentó a 1.53%, mientras que a 600, 700 y 800°C las conversiones fueron 6.66, 17.60 y 28.35% respectivamente, con lo cual estas conversiones son mayores comparado con su material equivalente de Fe, es decir, con 0.01Al-SBA-15. También se aprecia una estabilidad de la conversión a lo largo de la reacción sin aparente desactivación.

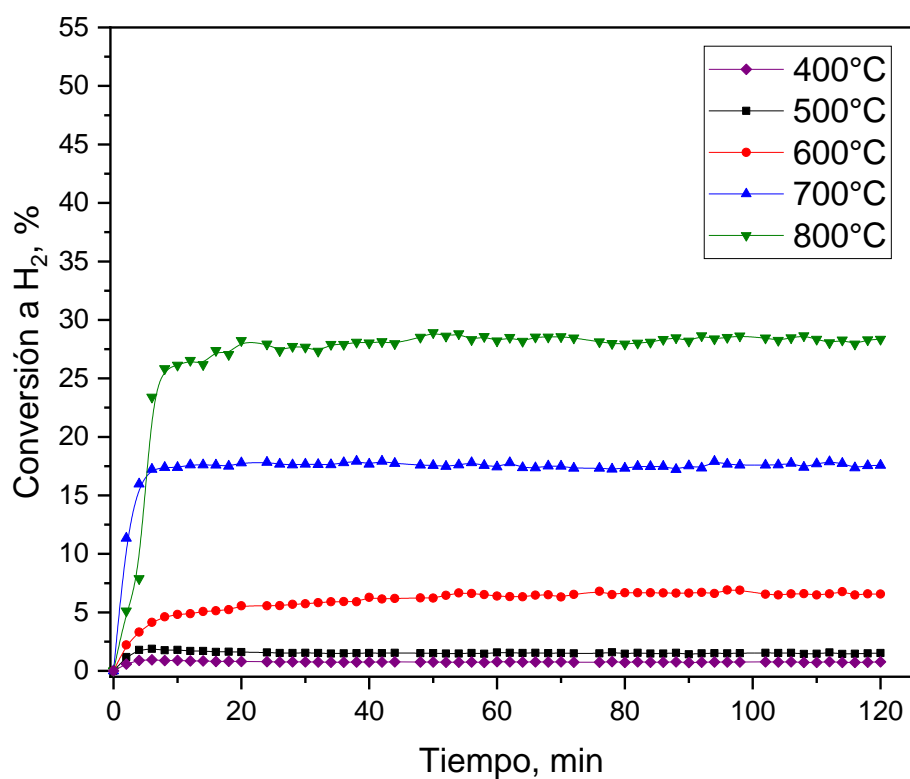


Figura 4.51 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.01Co-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Así mismo el catalizador 0.05Co-SBA-15 mostró una ligera mejoría en la conversión a H_2 con valores de 0.90, 2.50, 8.30, 18.90 y 29.50% a 400, 500, 600, 700 y 800°C, respectivamente, como se puede ver en la figura 4.52, del mismo modo que el catalizador 0.01Co-SBA-15 no se observó desactivación después de 120 min de reacción. Con esto se observa un favorecimiento de la conversión a H_2 con el incremento del contenido de Co, tal como se observó para los catalizadores antes mencionados.

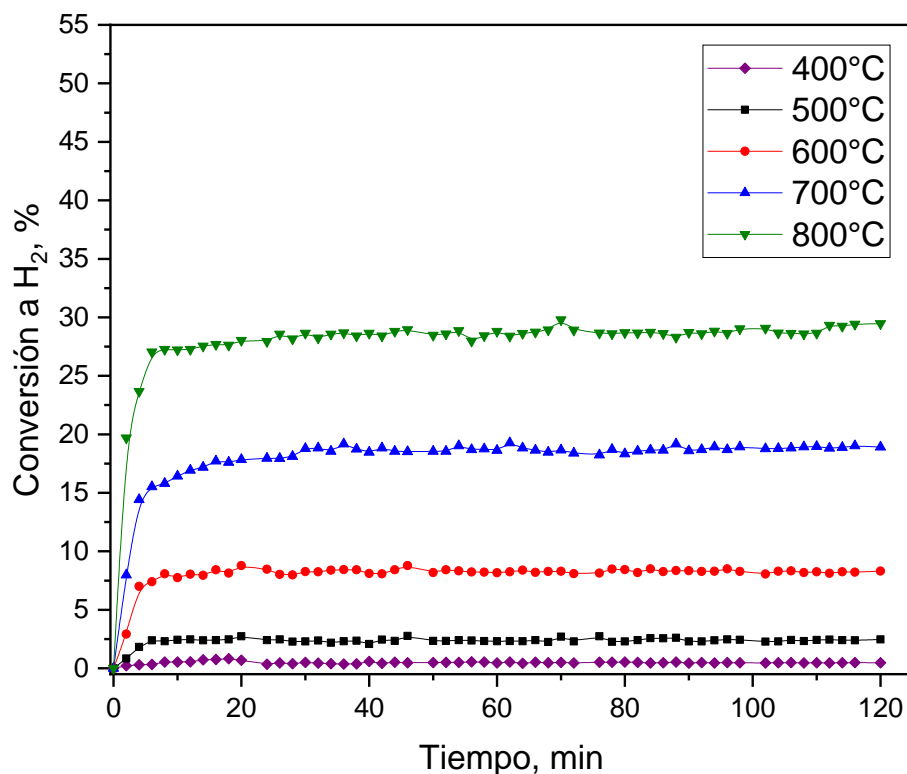


Figura 4.52 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.05Co-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Efectivamente, cuando la cantidad de Co dopada en la sílice se aumenta a 0.10 la relación molar Co/Si, la conversión a H_2 se incrementa como se ve en la figura 4.53, donde se muestra la cinética de reacción para catalizador 0.10Co-SBA-15 a diferentes temperaturas, en este caso la mayor conversión promedio del 39% y se obtuvo a 800°C, aunque se observan ligeras

variaciones en general la conversión se mantiene dentro de un pequeño intervalo, obteniéndose al final de la reacción un valor de 38.10%. Por otro lado, a 700, 600, 500 y 400°C se obtuvieron las siguientes conversiones 18.50, 7.30, 2.70 y 1.20% después de los 120 min de reacción, también sin aparente desactivación. También es posible apreciar que cuando se incrementó de la cantidad de Co de 0.01 a 0.05, la conversión aumentó en aproximadamente 1.15%, y cuando pasó de 0.05 a 0.10 el aumento fue de 9.50%, siendo muy evidente el efecto del contenido de Co en la actividad catalítica.

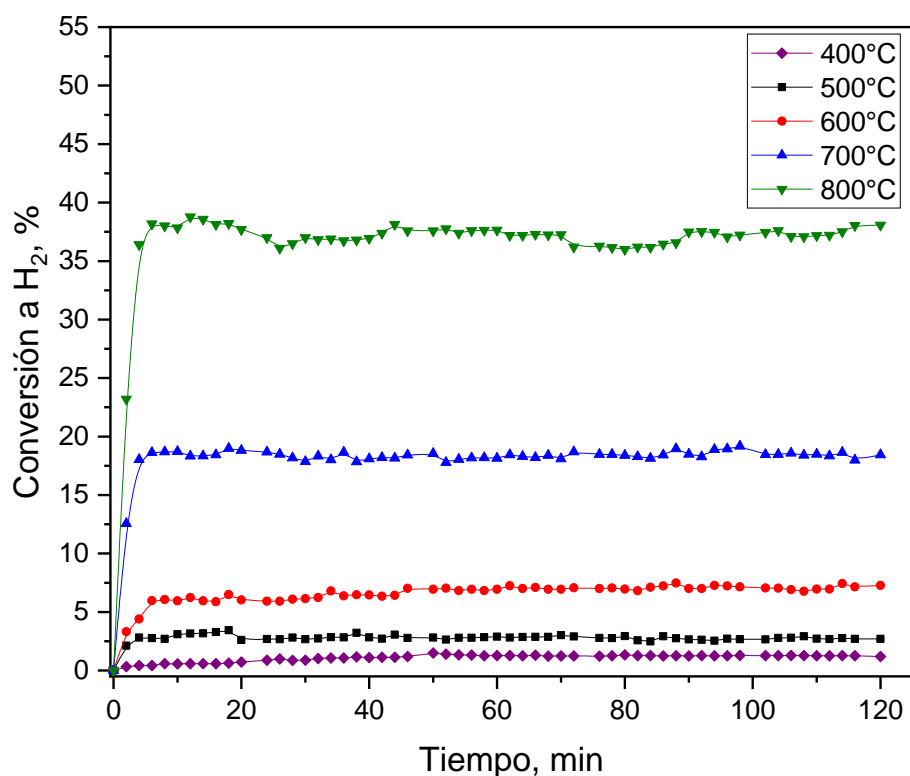


Figura 4.53 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.10Co-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Al catalizador de mayor contenido de Co previo a la reacción de descomposición de H₂S, se le realizó un proceso de reducción, teniendo en cuenta que fue el catalizador con la mayor

cantidad de Co fuera de la red y con mayor disponibilidad a ser reducido, no obstante, las caracterizaciones indicaron que la mayor parte del Co dopado quedó dentro de la red estructural.

La actividad catalítica del material reducido 0.10Co-SBA-15-R se muestra en la figura 4.54, donde al igual que en los catalizadores reducidos antes estudiados no se observó mejoría en la conversión, sino por el contrario la conversión disminuyó comparado con el mismo material sin reducir, quedando aproximadamente en 28%, similar al catalizador 0.01Co-SBA-15, aproximadamente. Este efecto es debido a que es más fácil llevar a cabo el proceso de sulfuración en catalizadores oxidados, mientras que reducido la ausencia de oxígenos no permite fácil adsorción H_2S y de esta manera iniciar el proceso de sulfuración [113, 114].

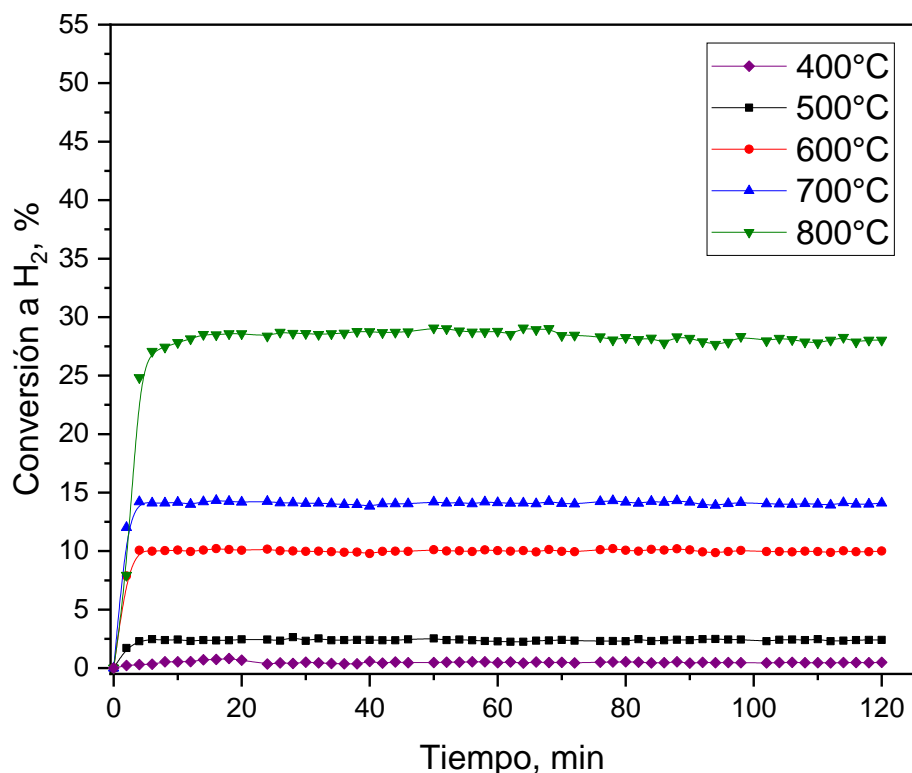


Figura 4.54 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.10Co-SBA-15-R a diferentes temperaturas.

En la figura 4.55 se comparan las conversiones a H_2 de todos los materiales de Co a la temperatura de $800^\circ C$, donde el de mayor contenido sin tratamiento previo fue el que mayor conversión obtuvo y casi un 10% más que para todos los demás catalizadores, por otro lado, éstos presentaron conversiones muy cercanas entre 28 y 29.5%.

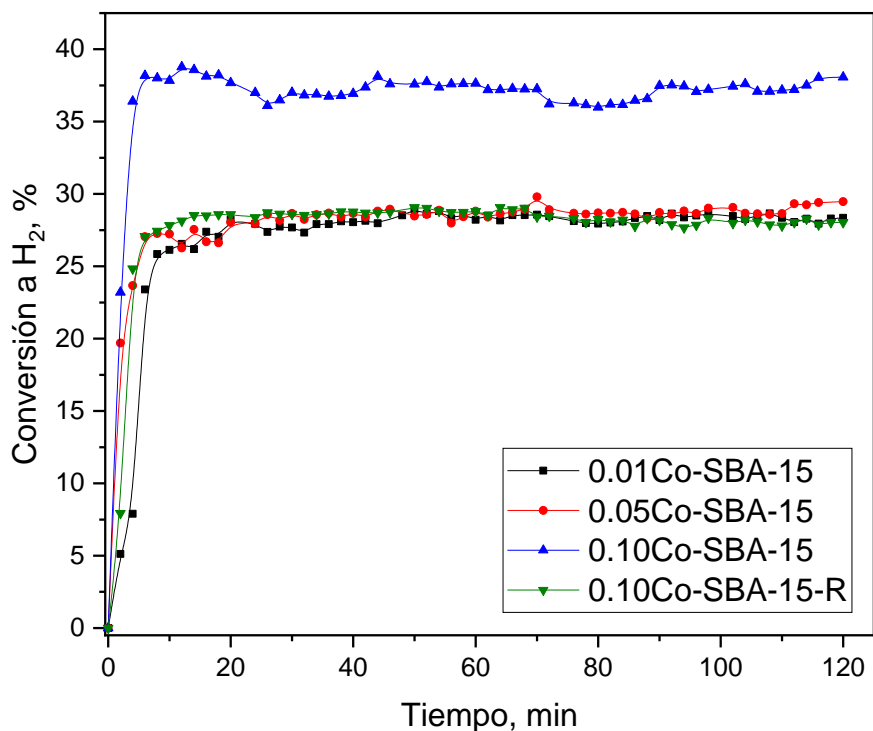


Figura 4.55 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en los catalizadores de Co a $800^\circ C$.

Los resultados obtenidos de este grupo de catalizadores son muy competitivos con otros catalizadores donde utilizaron Co, por ejemplo: Chivers y col., usó diferentes tipos de sulfuros de Co en esta reacción con conversiones que apenas alcanzaron el 10% a los $800^\circ C$ [17, 18], donde además usaron 20 g de catalizador. Bishara y col., usó Co soportado en MoS_2 obteniendo conversiones de 13% a $800^\circ C$ [95], mientras que Guldal y col., sintetizó catalizadores de la forma $LaCoO_3$ y $La_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{0.75}Co_xO_3$ tipo perovskita, donde x es la cantidad de Co y realizó la

descomposición de H_2S con estos materiales, obteniendo conversiones del 15% para LaCoO_3 y 20% para $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Co}_x\text{O}_3$ a 800°C [22-24], por otro lado, Kraia y col., estudió esta reacción en catalizadores de Co impregnado en CeO_2 al 20% porcentaje en masa, alcanzando conversiones aproximadas de 33% a 850°C , a flujos de H_2S de alimentación similares a este trabajo y usando 250 mg de catalizador en cada prueba [25]. Las condiciones reacción en flujo y cantidad de catalizador fueron muy similares a este trabajo, resaltando que los materiales aquí estudiados son más fáciles de obtener y sin el uso de otros metales diferentes al Co y al soporte (SiO_2).

En la figura 4.56 se observan las velocidades de reacción para los catalizadores de Co, donde en acorde a las conversiones obtenidas el de mayor contenido de Co obtuvo los mayores valores en velocidad de reacción con magnitudes de 0.63 mol h^{-1} y por gramo de catalizador a los 800°C , el cual también es un valor superior a todos los catalizadores de Fe en este estudio.

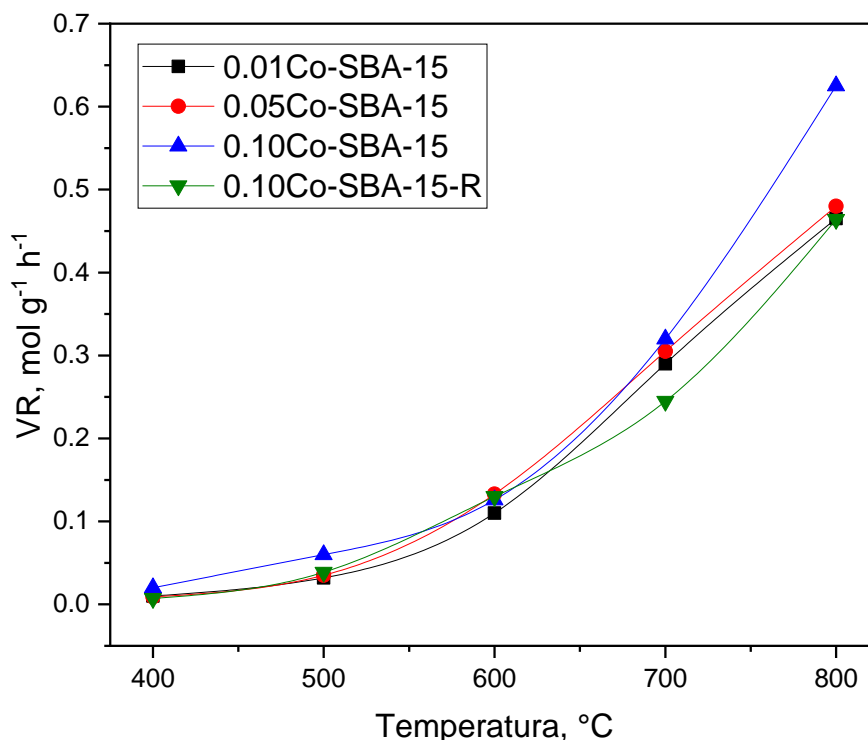


Figura 4.56 Velocidad de reacción de los catalizadores de Co en la descomposición de H_2S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción.

En la figura 4.57 se presentan los ajustes de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas, donde se observa que se obtienen muy buena correlación de los datos, todos los valores mayores a 0.99 y cuyos valores de este parámetro se encuentran en la tabla 4.12, así mismo en esta tabla están los valores de las velocidades de reacción medidos a 800°C y a los 120 min de reacción.

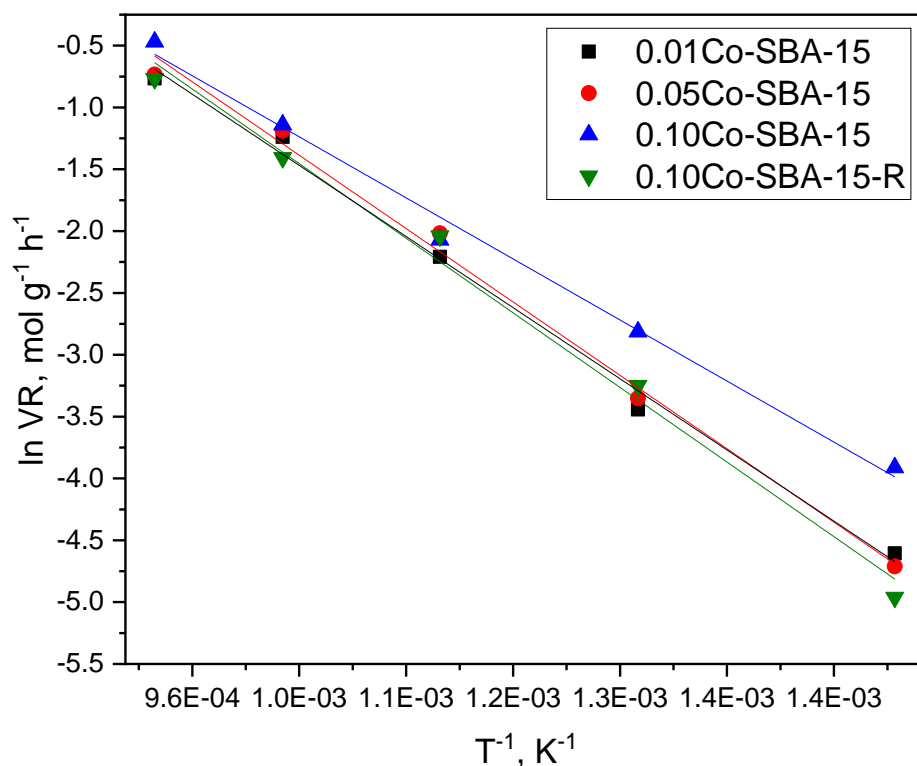


Figura 4.57 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Co.

Las energías de reacción calculadas con el ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada mostrados en la figura 4.57, se presentan en la tabla 4.12, los valores obtenidos para 0.05Co-SBA-15 y 0.10Co-SBA-15 (61.5 y 51.3 kJ mol⁻¹) son menos que los obtenidos por Kraia y col., con el catalizador 20%Co/CeO₂ que obtuvo valores de 62 kJ mol⁻¹ (15.0 Kcal mol⁻¹) [20], mientras que Bishara y col., reportó valores de 58 kJ mol⁻¹ para Co/MoS₂ [95]. De igual manera

los valores de los catalizadores de Co aquí estudiados son menores de los obtenidos por los catalizadores de Fe, con lo que se puede decir que estos necesitan menos energía para llevar a cabo la reacción, resultando en mayores conversiones, tal como fue visto en las gráficas anteriores.

Tabla 4.12 Parámetros obtenidos de la descomposición de H₂S en los catalizadores de Co a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción.

Catalizador	Conversión, %	VR, mol g ⁻¹ h ⁻¹	E _A , KJ mol ⁻¹	R ²
0.01Co-SBA-15	28.35	0.42	74.3	0.994
0.05Co-SBA-15	29.50	0.48	61.5	0.994
0.10Co-SBA-15	38.10	0.63	51.3	0.993
0.10Co-SBA-15-R	28.12	0.46	62.7	0.991

Al igual que los catalizadores de Fe, los de Co se analizaron por DRX para la identificación de posibles fases sulfuradas de Co. Estos estudios se muestran en la figura 4.58, donde se comparan 0.10Co-SBA-15 sin usar (b) y 0.10Co-SBA-15 usado (a), en esta figura se encontraron señales muy pequeñas que, además fueron difíciles de identificar, de CoS en la fase Jaipurita (PDF 00-25-1081) [125, 126].

Como se mencionó previamente en la sección de los estudios por DRX, el catalizador 0.10Co-SBA-15 fresco mostró señales muy pequeñas de la fase Co₃O₄ misma que también fue vista por los estudios de UV-Vis RD, lo que nos significaba que el Co fue ingresado en su mayoría dentro de la estructura de la sílice o altamente dispersa, por lo que después de la reacción la reacción de descomposición de H₂S, las señales de la formación de CoS también son muy pequeñas, lo que dificultó mucho identificar las señales de DRX.

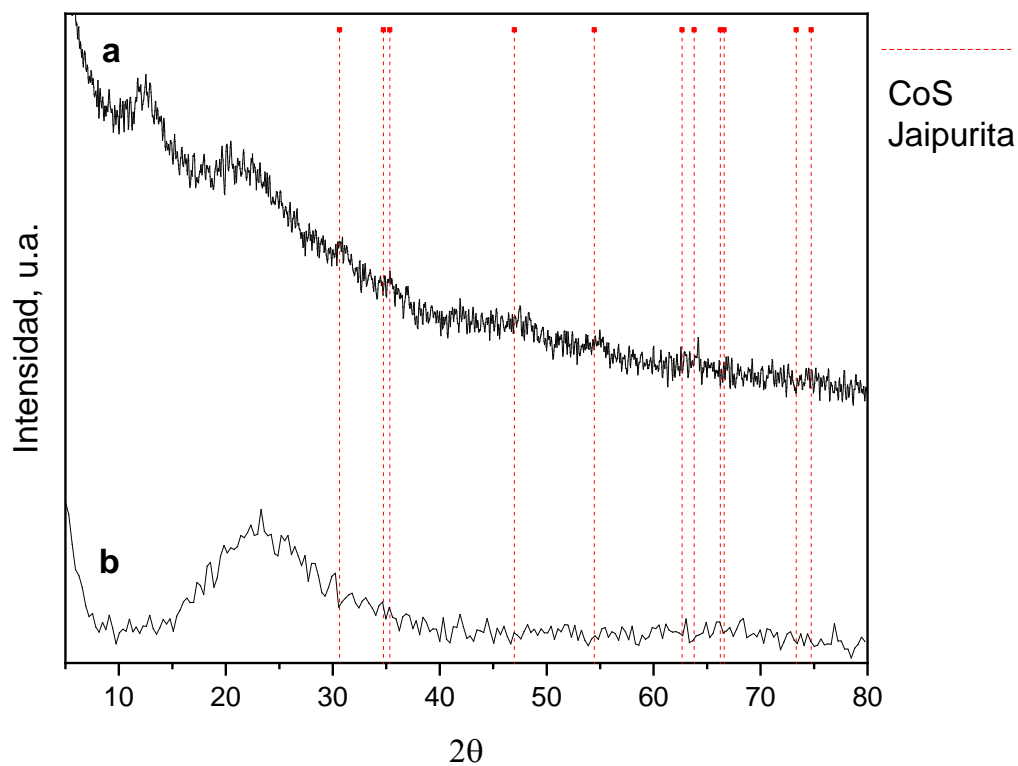


Figura 4.58 Difractograma del catalizador 0.10Co-SBA-15 a) después de la reacción y b) fresco sin usar.

Por otro lado, también se observó la formación de azufre en la rama de salida del reactor, donde en esta zona al estar a temperaturas por debajo de los 400°C se condensó formando una capa amarilla, tal como se ven la figura 4.59, que también como fue vista para los catalizadores de Fe y Al.

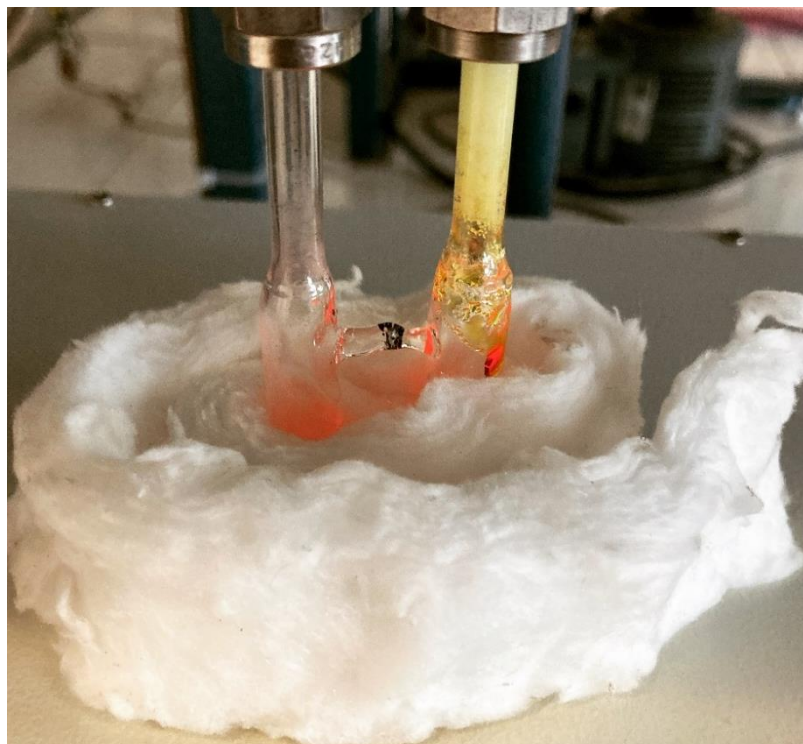
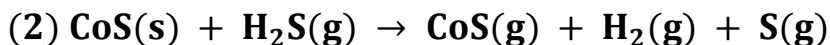


Figura 4.59 Azufre formado en los catalizadores de Co en la salida del reactor para la reacción de descomposición de H_2S .

Con estos resultados también se puede decir que el catalizador al estar en contacto con el H_2S y a las temperaturas iniciales de reacción, la fase activa, es decir el Co comienza a sulfurarse y simultáneamente conforme se transforma a CoS , también se inicia la descomposición del H_2S , esto se sabe ya que desde el inicio de la reacción se identifica tanto H_2 , como S en la salida del reactor.

Por consiguiente, al igual que para los catalizadores de Fe se puede proponer un posible mecanismo de reacción donde ocurren las dos reacciones simultáneamente, la formación del CoS y la producción de H_2 tal como se muestra a continuación:



Cabe a destacar que inmediatamente que el Co disponible en los catalizadores se sulfura por completo, sólo ocurre la segunda reacción, obteniéndose H₂ y S en la misma relación molar 1:1, es decir, se obtienen en las mismas cantidades.

4.4 Catalizadores de Ni

4.4.1 Determinación de contenido de Ni en los catalizadores Ni-SBA-15

Las cantidades reales del Ni sopado en la SBA-15 se reportan en la tabla 4.13 determinadas sólo por EDS durante los estudios por SEM, ya que en el momento de realizar las digestiones ácidas no se contaba con la lámpara de Ni para determinar por AA. En esta tabla es posible observar que al igual que los demás metales no hay grandes diferencias entre las cantidades determinadas y la cantidad teórica agregada durante la síntesis de los catalizadores. De esta manera el método de síntesis EISA demostró muy buenos rendimientos hablando en términos de pérdidas de la cantidad agregada en los catalizadores.

Tabla 4.13. Cantidades de los metales dopados en los catalizadores obtenidos por las técnicas de EDS y AA.

Catalizador	Relación Molar Teórica M/Si	Relación Molar EDS M/Si	Relación Molar AA M/Si
0.01Ni-SBA-15	0.01	0.011	N.D.
0.05Ni-SBA-15	0.05	0.052	N.D.
0.10Ni-SBA-15	0.10	0.103	N.D.

N.D. No determinado.

M: Metal dopado

4.4.2 Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores Ni-SBA-15

En seguida en la figura 4.60, se muestran los difractogramas a bajo ángulo de los catalizadores de Ni, donde se observa que el dopado de este metal en la sílice no causó alteraciones grandes en el ordenamiento hexagonal poros, identificándose los tres planos de difracción en los tres catalizadores, d_{100} , d_{110} y d_{200} , además sólo 0.01Ni-SBA-15 presentó una pequeña desviación hacia valores más altos de 2θ que indica que la estructura ligeramente se contrajo, e incluso se observa un aumento en la intensidad del pico correspondiente a d_{100} indicando un mejoramiento en el ordenamiento de los poros para ese material, posiblemente debido a que las condiciones de síntesis se favorecieron con la presencia de la sal precursora y en esta cantidad agregada [127].

Se observa un pequeño descenso en la intensidad de los picos asignados a todos los planos de difracción que son característicos de sílice mesoporosas con alto grado de ordenamiento hexagonal de poros [128], con el incremento del contenido de Ni, pero sin la desaparición de estos, como lo indican la presencia de todos los planos.

En la figura 4.61 se muestran los difractogramas a ángulo alto de los catalizadores de Ni, en los cuales si se observan fases cristalinas en los tres catalizadores que van aumentando de intensidad conforme se incrementa la cantidad de metal, la fase pertenece a óxido de níquel (NiO) en la fase Bunsenita (PDF 00-47-1079) [129, 130]. Este resultado nos indica que a bajas relaciones molares Ni/Si igual a 0.01, el níquel si es ingresado dentro de la red estructural de la sílice quedando muy poco fuera de la red, mientras que conforme se incrementa la concentración, el metal queda fuera de la red formando óxidos, por lo que se puede decir que este metal al ser dopado en la SBA-15 no distorsiona el ordenamiento de poros, pero la cantidad dopada que se puede ingresar es baja.

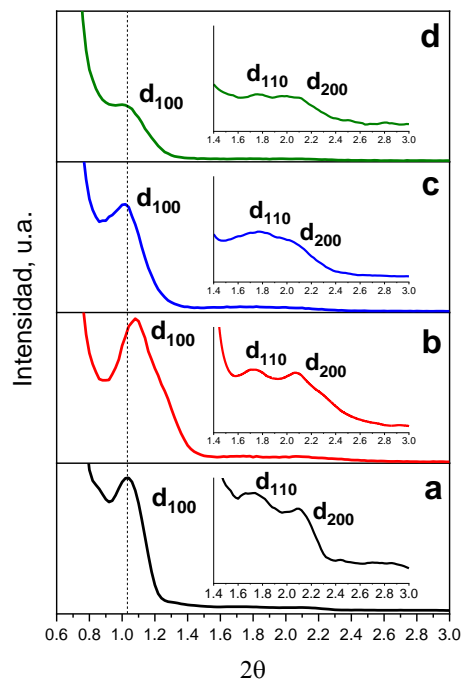


Figura 4.60 Difractogramas de rayos X a bajo ángulo:

a) SBA-15, b) 0.01Ni-SBA-15, c) 0.05Ni-SBA-15 y d) 0.10Ni-SBA-15.

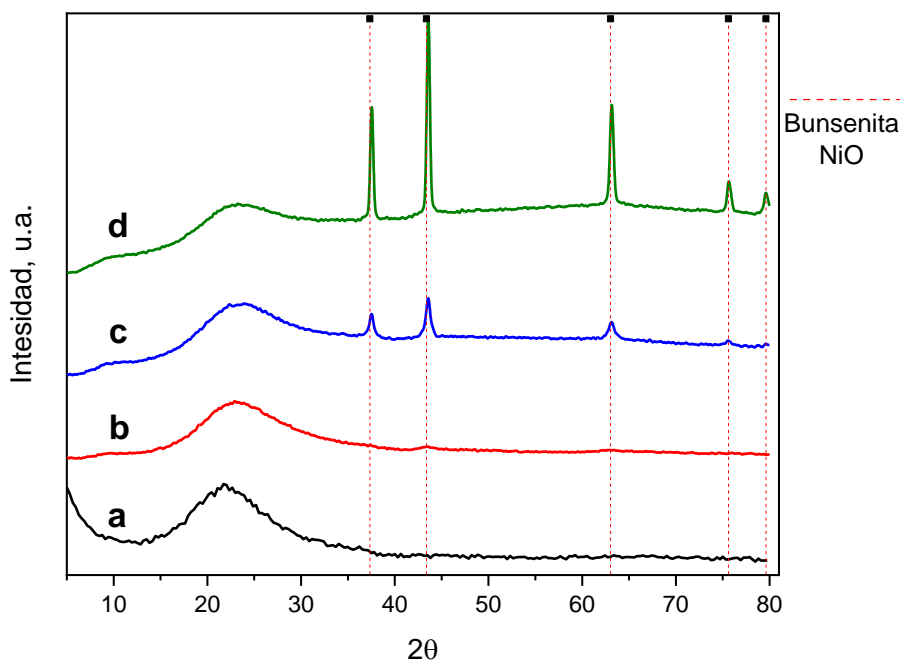


Figura 4.61 Difractogramas de rayos X a alto ángulo:

a) SBA-15 b) 0.01Ni-SBA-15, c) 0.05Ni-SBA-15 y d) 0.10Ni-SBA-15.

4.4.3 Caracterización textural por adsorción de N₂ de catalizadores Ni-SBA-15

En seguida se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C de los catalizadores de Ni (figura 4.62), donde se puede observar que presentan una isoterma de adsorción tipo IV perteneciente a materiales mesoporosos y un lazo de histéresis tipo IV característico de poros cilíndricos alargado y homogéneos según la clasificación de la IUPAC [77], así mismo se observa un incremento en la capacidad máxima de adsorción en los catalizadores en relación con la sílice pura, además que esta capacidad de adsorción disminuye con el incremento en la cantidad de Ni dopado.

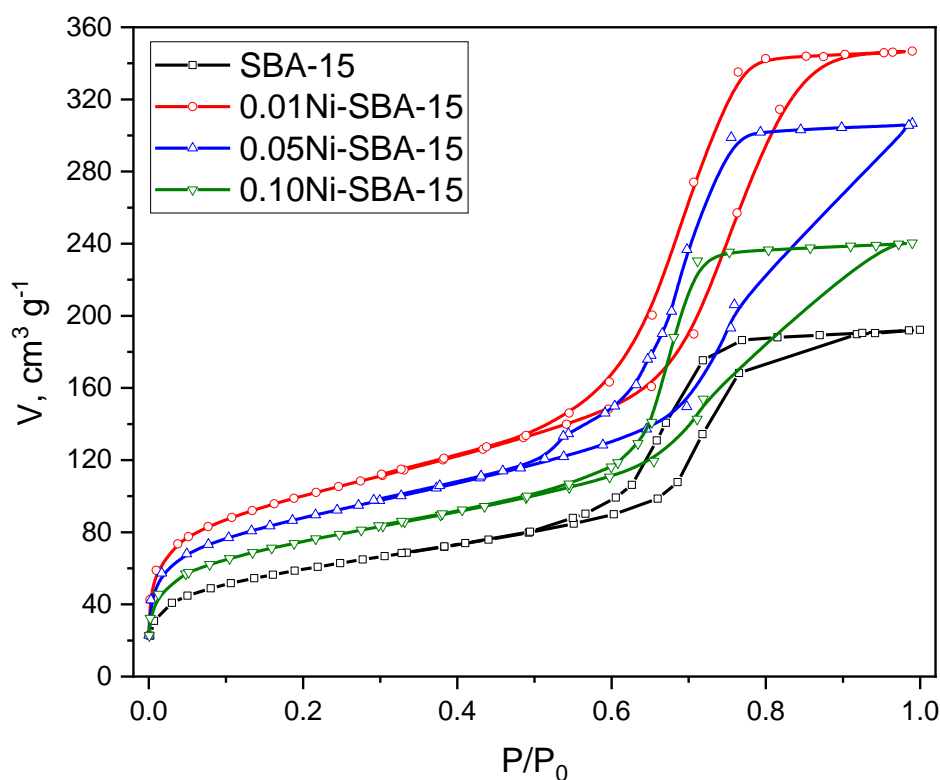


Figura 4.62 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores de Ni.

En la tabla 4.14 se aprecia que la superficie específica de los catalizadores es mayor que la sílice, pero esta disminuye con el incremento de la cantidad dopada, posiblemente a bloqueo

total de poros a causa de la formación de aglomerados de fases de Ni, tal como se observó en los estudios por difracción de rayos X, y además los cuales aumentaron conforme la cantidad dopada se incrementó, por otro lado, contrario a los demás metales, en estos catalizadores aumentaron el tamaño de poro debido a un efecto en la estructura a causa del Ni presente en la red estructural que provocaron una expansión en los poros.

Tabla 4.14 Propiedades texturales y estructurales de la SBA-15 y los catalizadores de Ni.

	$S_{\text{esp}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{P}}, \text{Å}$	$D_{\text{BJH}}, \text{Å}$	$V_{\text{P}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$d_{100}, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$e, \text{Å}$
SBA-15	218.5	54.4	61.2	0.30	84.9	97.8	43.4
0.01Ni-SBA-15	364.0	58.0	62.4	0.54	81.7	94.4	36.4
0.05Ni-SBA-15	315.4	60.2	62.4	0.48	84.9	98.0	37.8
0.10Ni-SBA-15	269.4	55.4	62.3	0.38	84.9	98.0	42.6

S_{esp} : Superficie específica, D_{P} : Diámetro promedio de poro, D_{BJH} : Diámetro de poro calculado por el método BJH, V_{P} : Volumen de poro, d_{100} : distancia interplanar calculada con la fórmula $d_{100} = \lambda/2\text{sen}\theta$, donde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ y θ es el ángulo de difracción del plano d_{100} obtenido de los difractogramas a bajo ángulo, a_0 : Parámetro de red calculado con la fórmula $a_0 = 2d_{100}\sqrt{3}$ y e : Espesor de pared calculado con la fórmula $e = a_0 - D_{\text{BJH}}$.

Como se mencionó el volumen de poro de los catalizadores también se incrementó cuando el Ni está presente, pero este disminuyó en acorde al aumento de la cantidad de Ni, además en la tabla 4.14, también se observa que la distancia interplanar y el parámetro de red disminuyen para 0.01Ni-SBA-15, mientras que los otros catalizadores se mantuvieron sin cambio, además el espesor de red disminuyó para todos los catalizadores debido a la expansión del tamaño de poro formándose paredes más delgadas.

4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los catalizadores Ni-SBA-15

La morfología de los catalizadores de Ni se muestran en la figura 4.63, donde no se observa las características partículas en forma de filamentos homogéneos [131], mostrando

estos, morfologías irregulares, de diferentes tamaños y formas, no se observaron filamentos aglomerados con forma de rugosidades como en los casos de la sílice pura y la dopada con Al e Fe. Además, también se observa partículas más pequeñas sobre la superficie de otras partículas, posiblemente formadas durante la trituración de material.

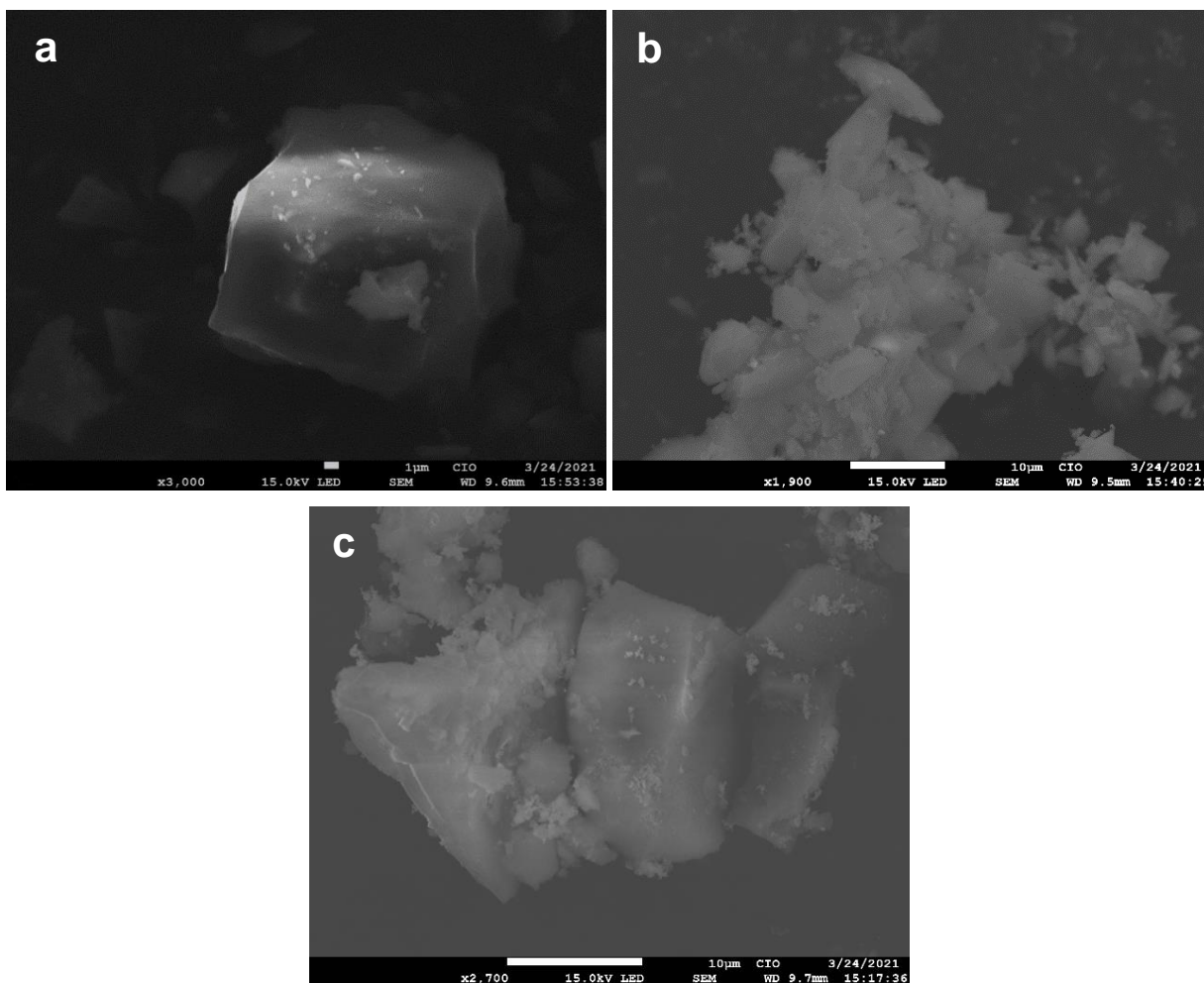


Figura 4.63 Micrografías SEM de los catalizadores de Co: a) 0.01Ni-SBA-15, b) 0.05Ni-SBA-15 y c) 0.10Ni-SBA-15, obtenidos por el método EISA.

Como se mencionó en los catalizadores con los demás metales, la morfología obtenida en estos materiales puede deberse a que por el método de síntesis EISA la formación de los

materiales ocurre durante la etapa de secado, donde a medida que ocurre este proceso se van formando capas una sobre otra, formándose al final una membrana, en la cual se aglomeraron las partículas en forma de filamentos para formar otras más grandes [132], posteriormente la membrana es removida con espátula, calcinada y triturada en mortero lo que pudo provocar la formación de partículas irregulares de tamaño más pequeñas, producto de la ruptura de partículas más grandes.

4.4.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores Ni-SBA-15

Todos los catalizadores de Ni presentan las bandas en 1080 cm^{-1} y 804 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica de los grupos Si-O-Si respectivamente, mientras que la vibración de flexión del este mismo grupo se observa en 460 cm^{-1} . La banda ancha en 3464 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos silanoles (Si-OH) y moléculas de agua fisisorbidas, mientras que la banda 1641 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión de los grupos Si-OH [74, 79], tal como se puede observar en la figura 4.64.

En estos materiales se puede observar la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos Si-O-Si (460 , 804 y 1080 cm^{-1}) comparados con la SBA-15, este efecto es debido a que algunos átomos de Si fueron reemplazados por el metal dopado quedando dentro de la estructura de la sílice, de la misma manera también se puede ver que las bandas correspondientes a los grupos Si-OH (3464 y 1640 cm^{-1}) tienen un ligero crecimiento con respecto a la SBA-15 pura, esto puede ser debido a la presencia de los metales de menor valencia que sustituyeron al silicio tetravalente, lo que causa una deficiencia de carga la cual es compensada con moléculas de agua [80].

Además, la incorporación de los metales dopados en la red estructural de la sílice puede ser señalada por la banda que aparece alrededor de 960 cm^{-1} que se identifica para todos los catalizadores en forma de un hombro, que en estructuras de silicatos se asigna a defectos en la estructura de la forma Si-O-T, donde T = Heteroátomo (Ni) [74, 81]. Por otra parte, se observó una banda alrededor de 3651 cm^{-1} que algunos autores la asignan a la presencia de grupos de la forma Si₃-O-T-OH, que a su vez pueden generar sitios ácidos tipos Brönsted [82]. De acuerdo

con estos resultados se puede considerar que, aunque partes del Ni agregado quedó fuera de la superficie formado óxidos como se vio por DRX, una parte si pudo haber quedado dentro de la red estructural.

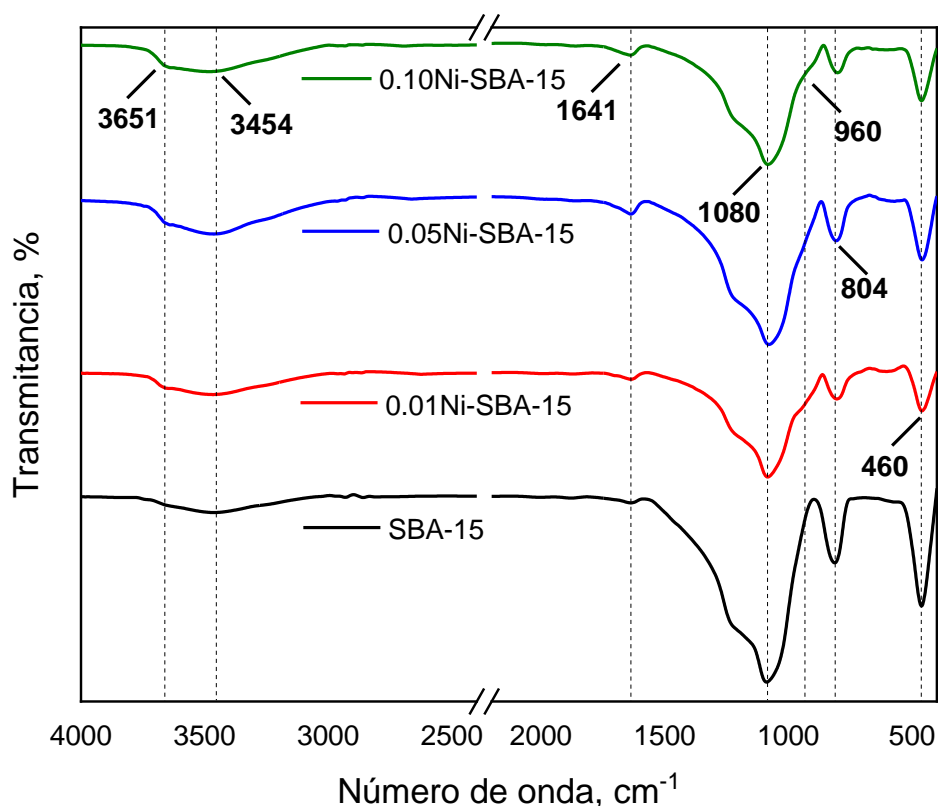


Figura 4.64. Espectros FTIR de los catalizadores de Ni.

4.4.6 Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa (UV-Vis RD)

Para este estudio los resultados obtenidos de los catalizadores de Ni se muestran en la figura 4.65, en este es posible identificar la banda en 226 nm debida a la transferencia de carga característica de la absorción de la radiación UV-Vis en el esqueleto de la sílice, mientras que la banda ancha de 250 – 350 nm con máximos en 262 y 315 nm es asociada con la transferencia de carga del enlace $O^{2-} - Ni^{+2}$ de especies de Ni octaédrico en la forma de NiO, además al

presentarse dos máximo se puede hablar de la presencia de partículas con diferente tamaño [133].

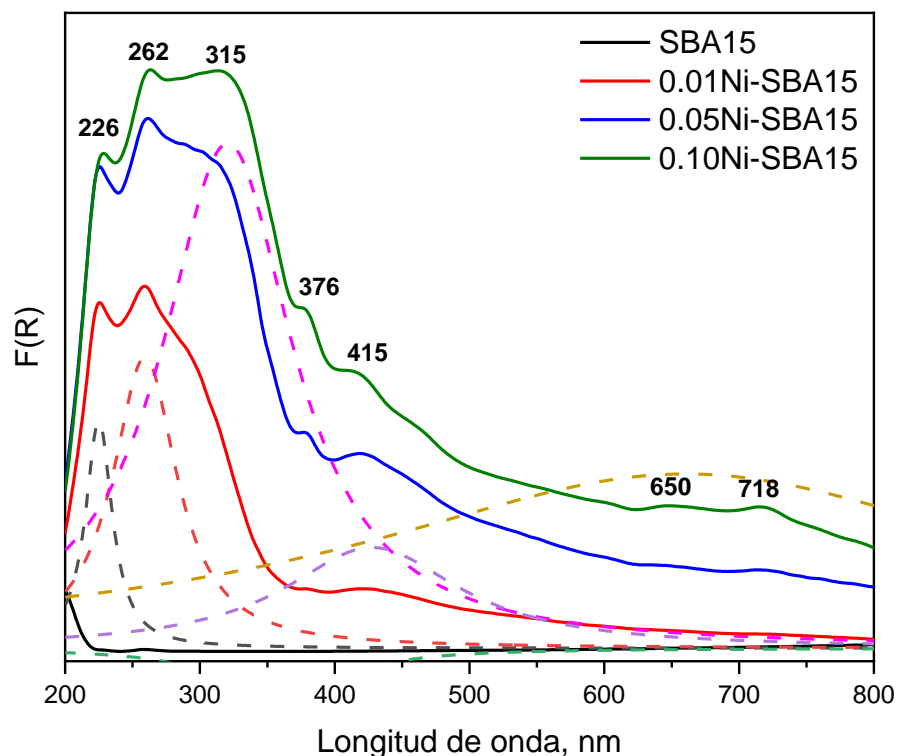


Figura 4.65. Espectro UV-Vis RD de los catalizadores de Ni.

Por otro lado, las bandas por arriba de 350 nm con diferentes máximos de absorción se relacionan con las transiciones $d-d$ de iones de Ni^{2+} en ambientes octaédricos, indicando la presencia de clústers o nanopartículas de NiO [134]. Estos resultados también consistentes con los análisis por difracción de rayos X a alto ángulo para estos materiales, donde señales de fase de NiO fueron identificadas, además claramente aumentaron de tamaño con el aumento de la cantidad de Ni agregada.

Para el caso específico de este metal, aún en cantidades pequeñas no fue posible el ingreso del Ni en la red estructural de la sílice, aunque sí pudo haber quedado una parte dentro,

pero la mayoría quedó fuera formando nanopartículas de NiO de diferente tamaño, que bloquearon las entradas de los poros lo que disminuyó la superficie específica con el aumento del contenido de Ni.

4.4.7 Reducción a Temperatura Programada de H₂ (TPR-H₂) de los catalizadores de Ni-SBA-15

En la figura 4.66 se observan los perfiles TPR de los catalizadores de Ni, en los cuales se observa un pico a temperaturas entre 370°C y 500°C con máximos en 425°C y 450°C, que pertenecen a la reducción del NiO a Ni⁰ [135], como se observó por DRX y UV-Vis RD esta fase es encontrada para todos los catalizadores. En seguida, se observan una ligera banda en 565°C (0.05Ni-SBA-15 y 0.10Ni-SBA-15) y otra en 795°C que se asignan a interacciones débiles y fuertes entre especies de Ni y la sílice respectivamente [136, 137].

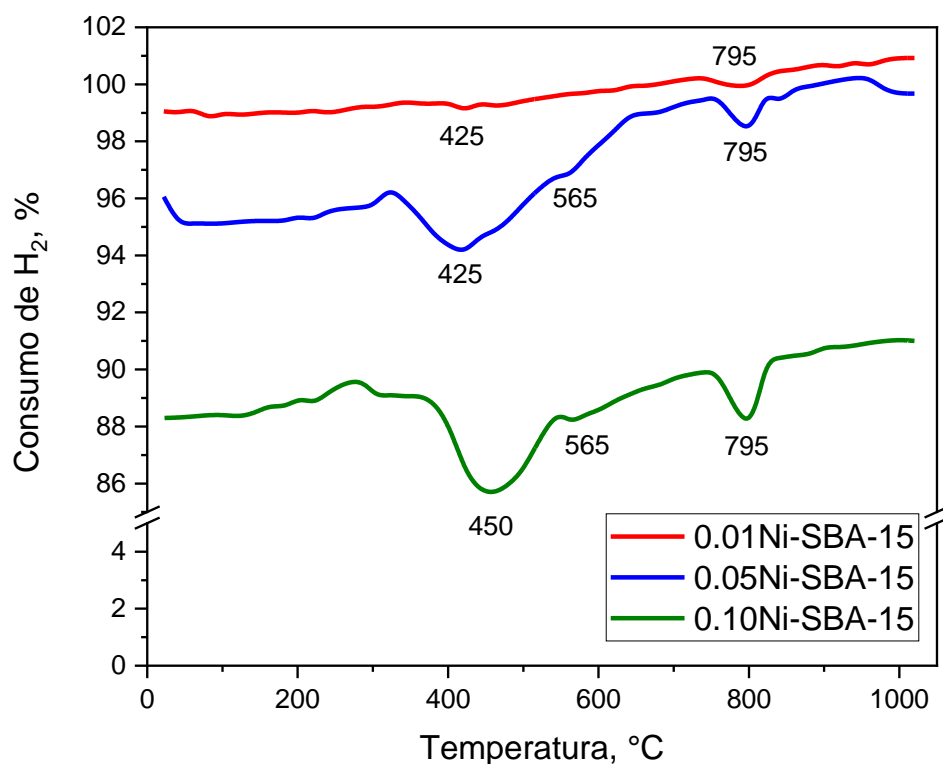


Figura 4.66 TPR de los catalizadores de Ni.

Como se fue observando desde los estudios de DRX y UV-Vis RD la mayor parte del Ni agregado en a síntesis de estos catalizadores quedó fuera de la estructura formando una fase óxido (NiO), con lo cual en este estudio también se confirmó y debido a que la cantidad de esta fase es alta, se pudo visualizar de manera clara los picos de reducción incluso en el material con el menor contenido de Ni.

4.4.8 Conversión de 2-propanol en los catalizadores Ni-SBA-15

En la figura 4.67 se observan las cinéticas de reacción de la conversión de 2-propanol de los catalizadores de Ni, donde contrario a los materiales con Al, Fe y Co, estos mostraron mayor actividad a la producción de acetona, con lo cual presentan una mayor cantidad de sitios básicos que ácidos. También es posible ver que los materiales 0.05Ni-SBA-15 y 0.10Ni-SBA-15 inicialmente presentaron conversiones a acetona en 48% y 68% respectivamente, para posteriormente disminuir progresivamente hasta 18% y 41% a los 180 min de reacción respectivamente, con esto se puede hablar de la poca estabilidad que tienen estos catalizadores.

En cambio, el 0.01Ni-SBA-15 se aprecia a inicio de la reacción un ligero descenso de la actividad hacia acetona y posteriormente un incremento de la producción de acetona con el transcurso de la reacción, lo cual refleja la buena estabilidad de los sitios ácidos, terminado la conversión por arriba de 0.05Ni-SBA-15.

En adición la conversión a propeno no sobrepasó el 10% para el catalizador con mayor contenido de Ni y además se observó una tendencia del aumento de la conversión a propeno con respecto al incremento del contenido de Ni. Con estos resultados vemos que el Ni mayormente provocó la generación de sitios básicos mayores en cantidad y actividad que los sitios ácidos. La presencia de los sitios básicos con mayor fuerza que los ácidos puede ser generada por la presencia del Ni en ambientes hexacoordinados (octaédrico). Como se vio por UV-Vis RD la mayor parte del Ni se encuentran en esta coordinación, por lo cual se generaron mayores cantidades de acetona producto de los sitios básicos [138].

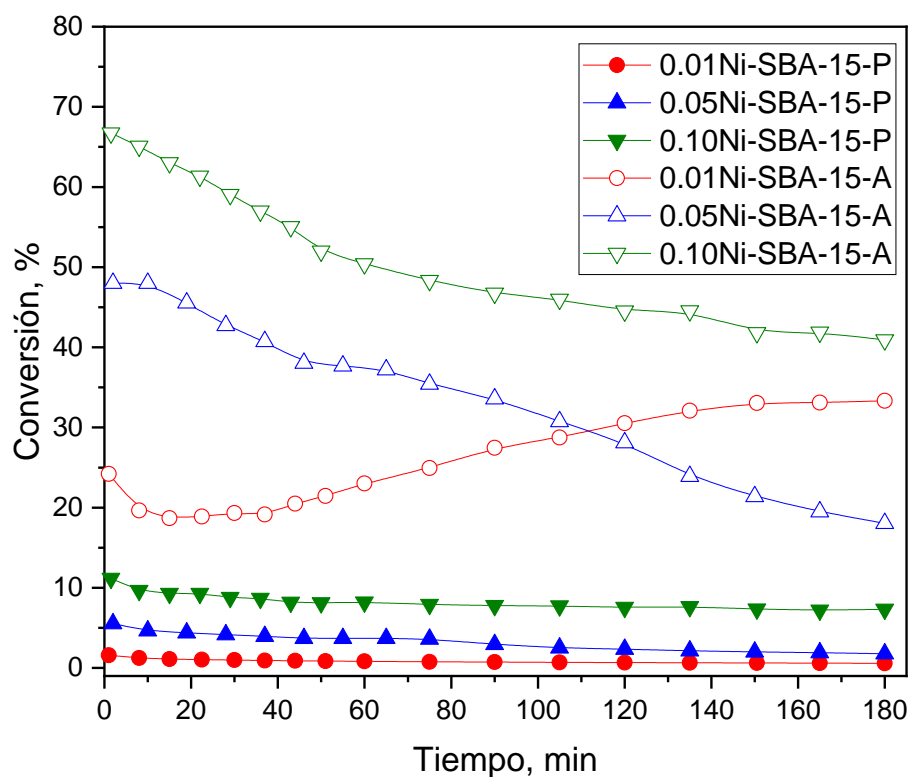


Figura 4.67 Conversión a propeno (P) y acetona (A) en la conversión de 2-propanol de los catalizadores de Ni a 300°C.

En la figura 4.68 se aprecia la conversión total de los catalizadores a diferente temperatura donde en conclusión a mayor contenido mayor cantidad de acetona y propeno produjeron, sin embargo, también presentan menor actividad que los tres grupos de catalizadores antes descritos. En la figura 4.69 se presenta la selectividad a acetona y propeno en estos catalizadores, donde esta es inversa a la conversión, es decir el que tuvo mayor conversión a acetona (0.10Ni-SBA-15) tiene la menor selectividad a acetona, esto es debido a que también mostró la mayor conversión a propeno con lo cual la selectividad a acetona se reduce. En cambio, el de menor contenido de Ni con la menor conversión a acetona y propeno tiene la mayor selectividad a acetona.

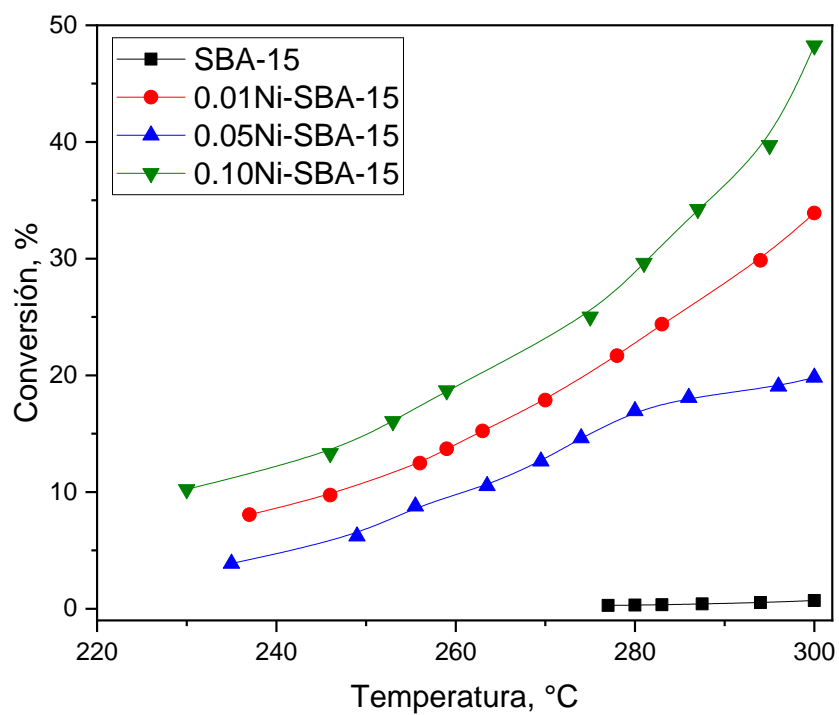


Figura 4.68 Conversión de 2-propanol a diferentes temperaturas de los catalizadores de Ni.

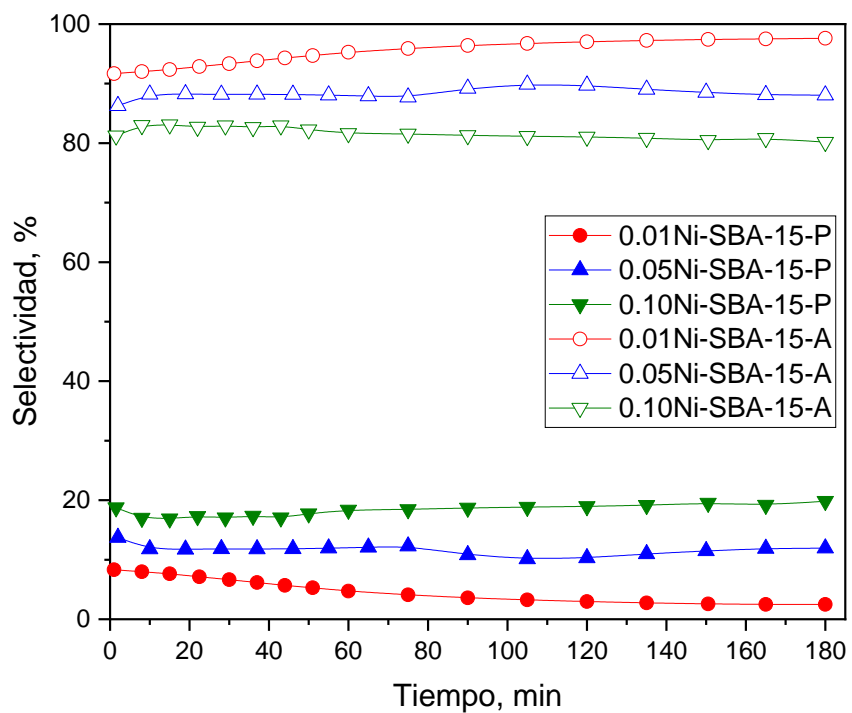


Figura 4.69 Selectividad a propeno y acetona de los catalizadores de Ni a 300°C.

En la tabla 4.15 se resumen los datos obtenidos de las figuras anteriores, donde se aprecia que la conversión a acetona incrementa con el contenido de Ni, aunque el de menor contenido pasados los 180 min de reacción su conversión fue mayor a la de 0.05Ni-SBA-15, así mismo la conversión a propeno también incrementa con el incremento de la cantidad de Ni.

Por su parte las velocidades de reacción totales de estos materiales están aproximadamente en el mismo orden de magnitud que los catalizadores de Co, mientras que la energía de activación se nota la tendencia a disminuir con el incremento del contenido de Ni, lo cual es congruente con los resultados obtenidos de conversión y selectividad.

Tabla 4.15 Conversión y selectividad a propeno, velocidad de reacción y energía de activación de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de Ni.

Catalizador	Conversión Propeno, %	Conversión Acetona, %	Selectividad Propeno, %	Selectividad Acetona, %	VR, mol g ⁻¹ min ⁻¹	E _A , kJ mol ⁻¹
SBA-15	0.70	0.00	N.A.	N.A.	0.1x10 ⁻⁴	98.56
0.01Co-SBA- 15	0.60	33.32	2.50	97.50	4.87x10 ⁻⁴	58.19
0.05Co-SBA- 15	1.80	18.10	11.90	88.10	2.85x10 ⁻⁴	57.74
0.10Co-SBA- 15	7.30	41.10	19.80	80.20	6.95x10 ⁻⁴	54.87

VR: Velocidad de reacción

E_A: Energía de activación

Las actividades mostradas por este grupo de catalizadores están por debajo de trabajos previos [59-62, 124, 138], pero para la reacción de descomposición de H₂S puede verse benéfica debido a la presencia de altos contenidos de fases óxido como se mencionó para los catalizadores de Co.

4.4.9 Descomposición de H₂S en los catalizadores Ni-SBA-15

Por último, se describen las actividades catalíticas del grupo de catalizadores de Ni y que se encuentran en las siguientes figuras. El catalizador 0.01Ni-SBA-15, obtuvo mejores conversiones comparadas con sus materiales homólogos en relación molar de 0.01 de los otros metales, con conversiones a 800°C después de los 120 min de reacción de 35.20%, incluso conversiones superiores al de Fe con mayor conversión que fue de 33.60% (0.10Fe-SBA-15). Adicionalmente, podemos ver tanto en este, como en los demás catalizadores de Ni, no descompusieron el H₂S a 400°C, mientras que a 500, 600, y 700°C se obtuvieron conversiones de 1.40, 5.00 y 18.85% respectivamente, después de 120 min reacción sin mostrar aparente desactivación como se ve en la figura 4.70.

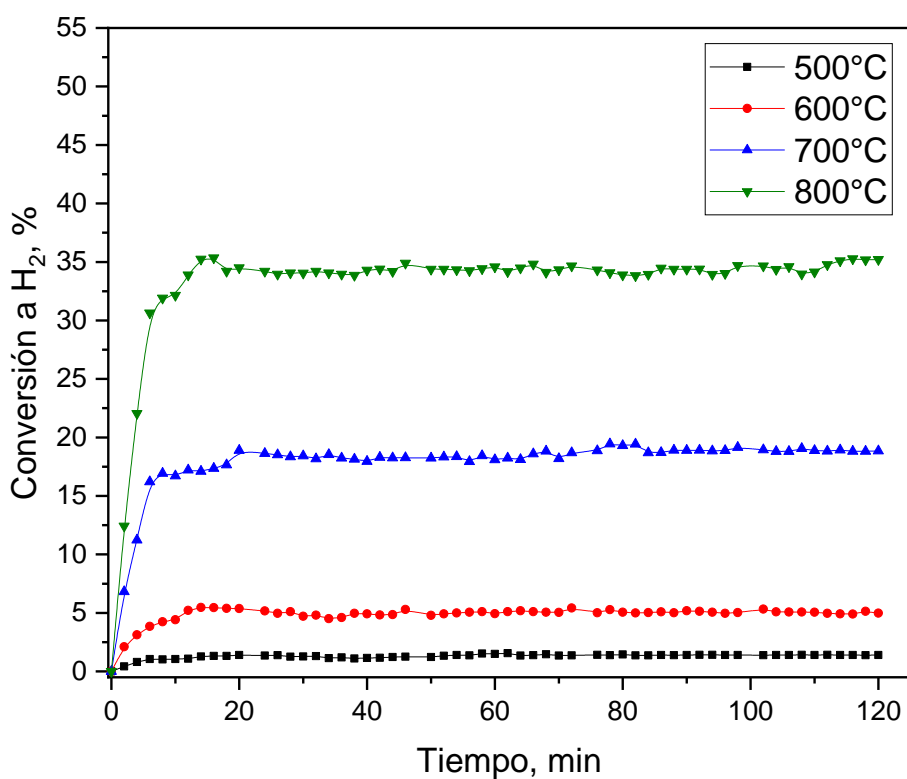


Figura 4.70 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.01Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas.

En seguida se muestra las conversiones de catalizador 0.05Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas (figura 4.71) donde se observa que a mayor temperatura mayor conversión, obteniendo a 800°C después de 120 min de reacción una conversión de 36.50% la cual se mantuvo constante durante toda la reacción. Este valor de conversión es mayor comparado con los catalizadores de los otros metales con la misma relación molar metal/Si, por otro lado, a 700°C obtuvo conversiones de 20.10%, mientras que al 600 y 500°C alcanzó conversiones de 7.90 y 2.10% respetivamente, (figura 4.71). También se puede ver que solo se incrementó 1.30% entre este catalizador y el 0.10Ni-SBA-15 a la temperatura de 800°C.

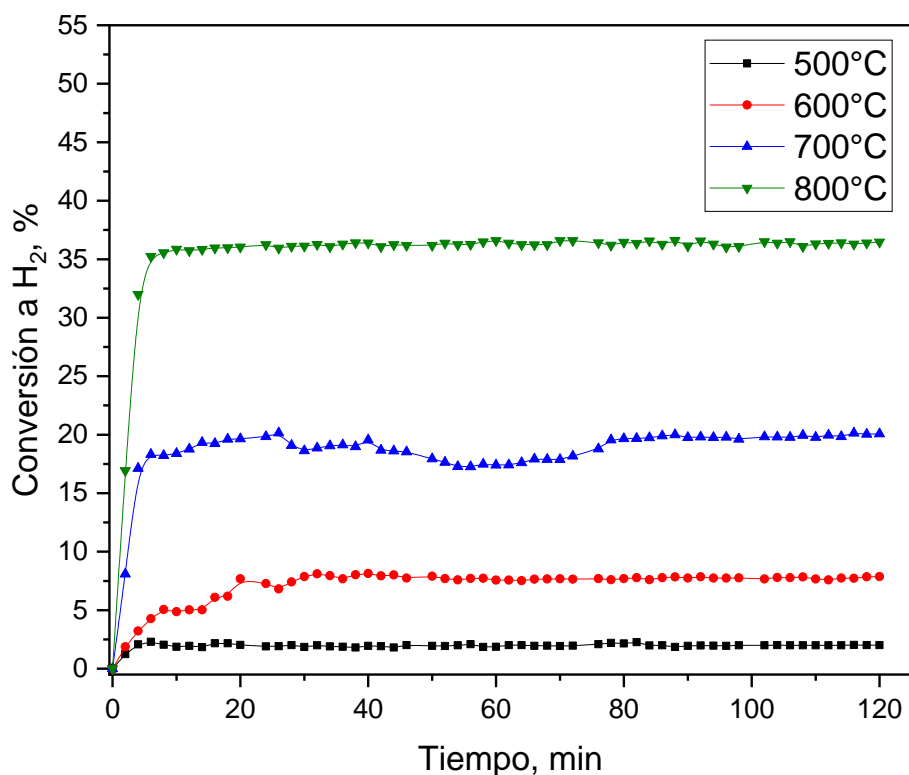


Figura 4.71 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.05Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas.

En la figura 4.72 se muestra la actividad del material 0.10Ni-SBA-15 donde contrario a lo esperado mostró menor actividad que los anteriores catalizadores de Ni con conversiones a

H₂ de aproximadamente 30% a 800°C, esto es posible al efecto de menor disponibilidad de sitios activos por reducción de la superficie específica, un 15% menos en relación con 0.05Ni-SBA-15 y un 25% menos que 0.01Ni-SBA-15. Mientras tanto a 700, 600 y 500°C se obtuvieron conversiones de 15.33, 4.50 y 3.35% respectivamente, después de 120 min de reacción y sin desactivación apreciable. Además, al haber más cantidad de Ni en forma de óxidos con partículas más grandes hay menor disponibilidad de sitios activos, lo que reduce la actividad para este catalizador

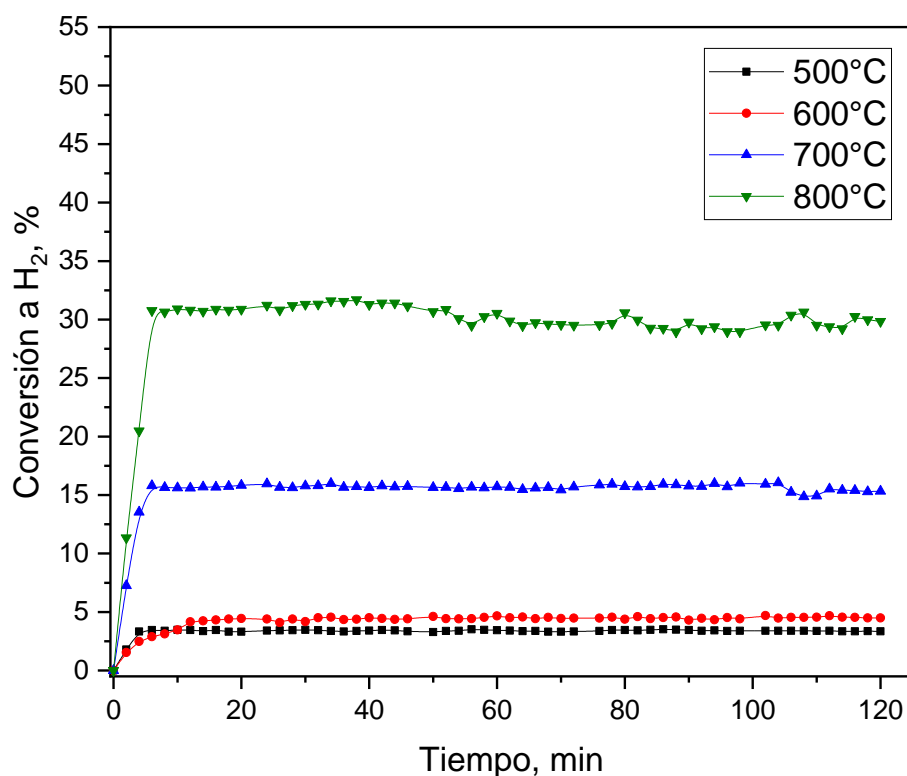


Figura 4.72 Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en 0.10Ni-SBA-15 a diferentes temperaturas.

Por otro lado, este último catalizador al ser el de mayor cantidad de Ni fuera de la estructura de la sílice formando fases de NiO como lo demostró la caracterización fisicoquímica, se sometió a un proceso de reducción con H₂ antes de la reacción. Los resultados de la

descomposición del H_2S en este material reducido (0.10Ni-SBA-15 R) se encuentra en la figura 4.73, en la cual se puede apreciar que no hay mejora en la conversión bajo este proceso previo, tal como se vio en todos los demás catalizadores reducidos, con conversiones menores que el catalizador con menor contenido de Ni, por lo cual este proceso de reducción también fue poco benéfico debido a que como se mencionó para los catalizadores antes mencionados, la presencia de los oxígenos son de importancia para facilitar el proceso de adsorción de H_2S y en combinación con la temperatura se lleva a cabo el proceso de sulfuración de los metales [113, 114].

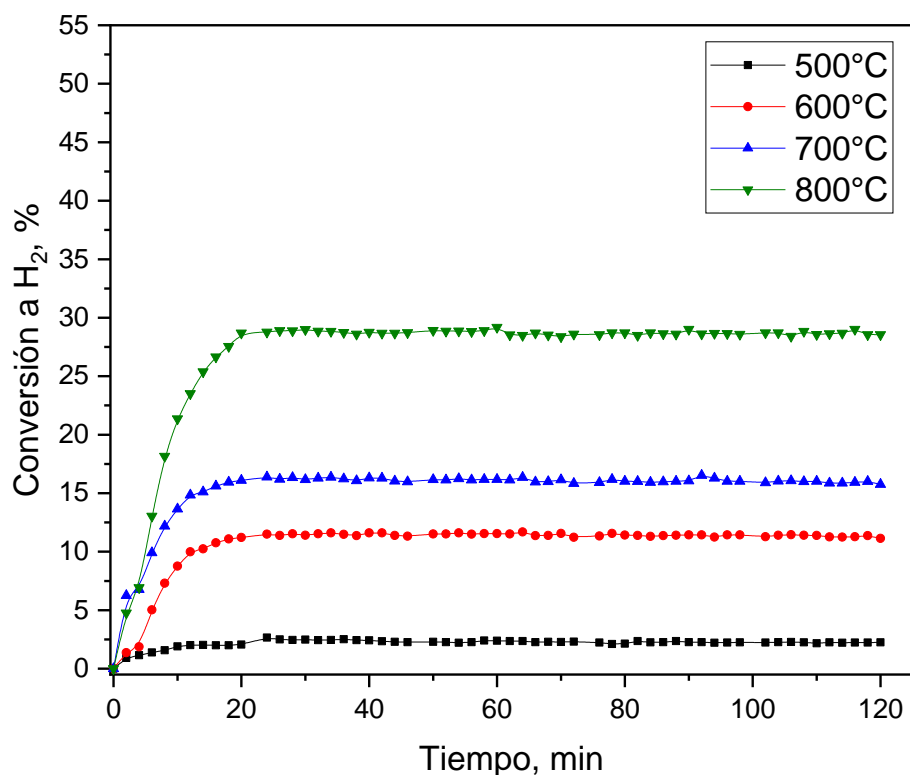


Figura 4.73 Conversión a H_2 en la descomposición de H_2S en 0.10Ni-SBA-15-R a diferentes temperaturas.

En la figura 4.74 se hace la comparación de la actividad catalítica de los materiales de Ni a 800°C, donde claramente el 0.05Ni-SBA-15 mostró la mejor actividad, seguida de 0.01Ni-

SBA-15, 0.10Ni-SBA-15 y este último reducido. En este caso el factor limitante pudo haber sido las propiedades de textura las que limitaron la actividad de 0.10Ni-SBA-15 que debido a la tendencia que se mostraba con los otros metales, tendría que exponer la mayor conversión, además de presentar en su estudio por DRX de señales de NiO, las cuales fueron muy intensas que nos indica la formación de partículas grandes de esta fase, lo que también reducen la disponibilidad de sitios activos a la reacción.

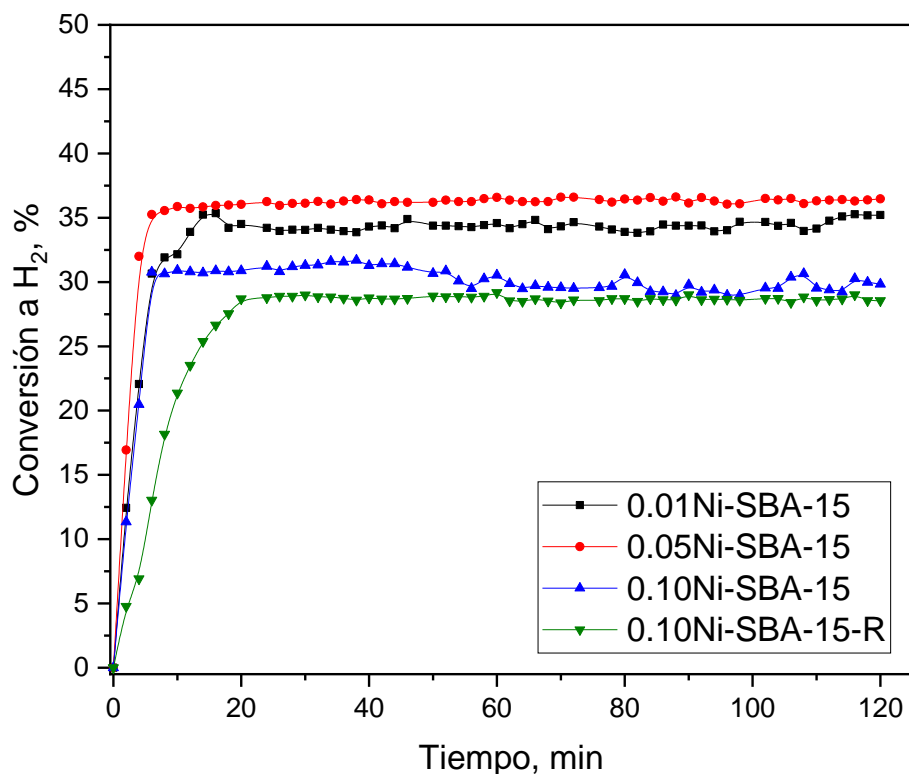


Figura 4.74. Conversión a H₂ en la descomposición de H₂S en los catalizadores de Ni a 800°C.

Aun así, la conversión mostrada por 0.05Ni-SBA-15 también es muy competitiva y superiores con catalizadores reportados en este trabajo y en investigaciones previas con presencia de este metal, por ejemplo, Fukuda y col., realizó la descomposición de H₂S en un catalizador comercial de NiS obteniendo conversiones máximas de 20% en un rango de

temperatura de 500 y 800°C [139], por otro lado, Chivers y col., realizó esta reacción en diferentes sulfuros de Ni con conversiones máximas del 10% de H₂, además usando 20 g de catalizador [17, 18], mientras que Bishara y col., empleó un catalizador de Ni/MoS₂ donde obtuvo conversiones máximas del 13% a 800°C [95].

Por otra parte, Burra y col., usó un material formado de óxidos mixtos de Ni, Zn y Al, donde reportó conversiones de H₂ 12% a 800°C y 15% a 900°C [21], y Kraia y col., reportó la actividad catalítica de Ni/CeO₂, obteniendo conversiones del 25% aproximadamente a 800°C, todos estos trabajos en condiciones de reacción similares a este trabajo [20].

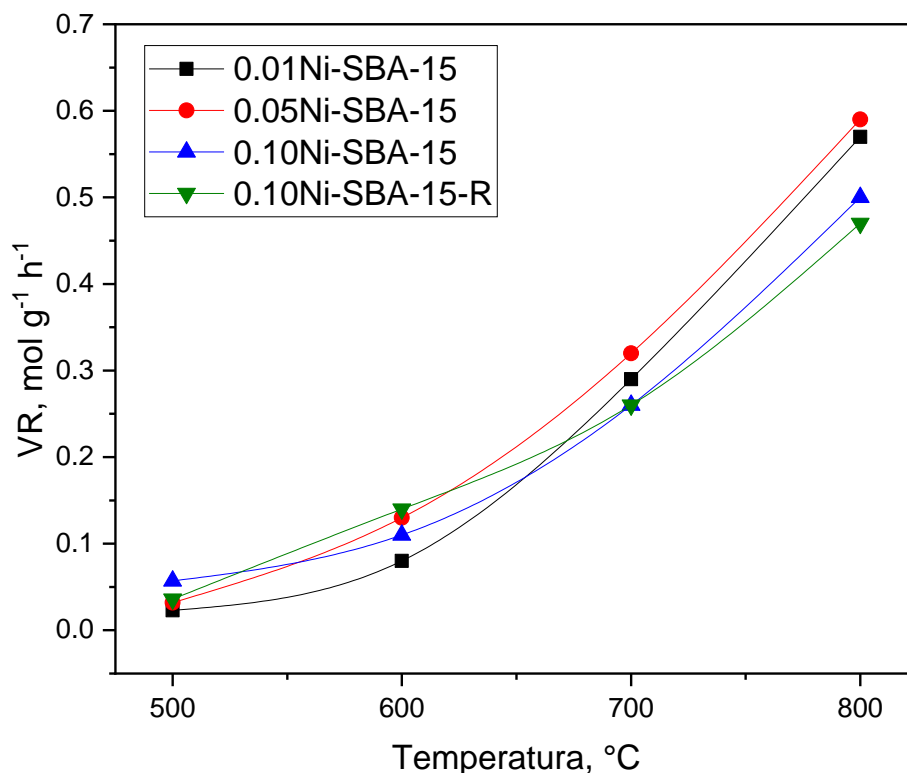


Figura 4.75. Velocidad de reacción de los catalizadores de Ni en la descomposición de H₂S a diferentes temperaturas, medidas a los 120 min de reacción.

En la figura 4.75 se encuentran las velocidades de reacción de los catalizadores de Ni a diferentes temperaturas cuantificadas a los 120 min para cada una de ellas, las cuales tienen la misma tendencia que la conversión, mostrando claramente que el material 0.05Ni-SBA-15 fue el que mejor actividad mostró, en el mismo orden de magnitud que el material homólogo en contenido metálico de Co, seguido del de menor carga (0.01Ni-SBA-15) y por último el 0.10Ni-SBA-15 y el 0.10Ni-SBA-15 reducido, todos estos con valores muy competitivos con los catalizadores de Fe y Co.

Enseguida se muestran de los ajustes a la ecuación de Arrhenius linealizada (figura 4.76) usando las velocidades de reacción a las diferentes temperaturas mostradas en la figura anterior, donde es posible observar que en general hay buena correlación entre los datos graficados, por otro lado, en la tabla 4.16 se observa todos tienen valores de R^2 superiores a 0.99 a diferencia de 0.10Ni-SBA-15 que tiene un valor de 0.988.

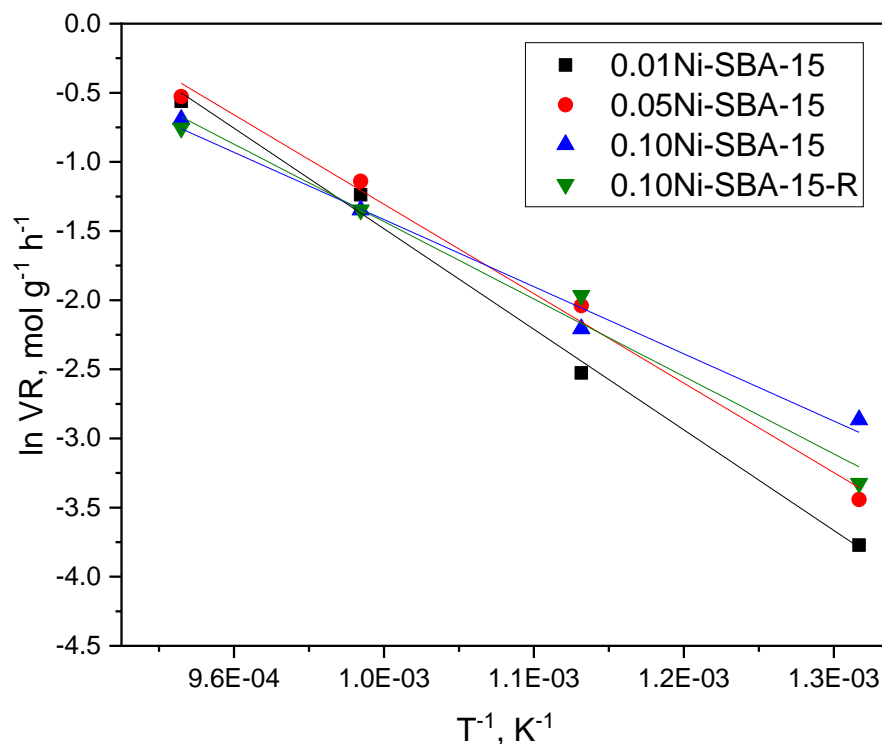


Figura 4.76 Ajuste a la ecuación de Arrhenius linealizada de las velocidades de reacción a diferentes temperaturas para los catalizadores de Ni.

En la tabla 4.16 se observan las conversiones en los catalizadores de Ni a 800°C y en el tiempo de 120 min, las velocidades de reacción reportadas por gramo de material y por hora, la cuales comparando con sus homólogos de Fe y Co para las relaciones molares de 0.01 y 0.05 son mayores, mientras que comparado entre Co y Ni en la relación molar 0.10 fue mayor para Co (0.10Co-SBA-15), siendo este el catalizador con la mejor conversión y velocidad obtenida en este trabajo, seguida de muy cerca para 0.05Ni-SBA-15. En adición, se observa que al igual que todos los grupos de catalizadores, cuando éstos se le realiza una reducción, disminuyen la actividad catalítica posiblemente a cambios estructurales como la sinterización o la deficiencia de oxígenos que disminuyen el proceso de sulfuración tal como lo han reportado otros autores.

Tabla 4.16 Parámetros obtenidos de la descomposición de H₂S en los catalizadores de Ni a 800°C y evaluados a los 120 min de reacción.

Catalizador	Conversión, %	VR, mol g ⁻¹ h ⁻¹	E _A , KJ mol ⁻¹	R ²
0.01Ni-SBA-15	35.20	0.57	75.6	0.995
0.05Ni-SBA-15	36.50	0.59	66.6	0.993
0.10Ni-SBA-15	29.90	0.50	50.5	0.988
0.10Ni-SBA-15-R	28.12	0.46	62.7	0.991

VR: Velocidad de reacción

E_A: Energía de Activación

Después de realizar la reacción de descomposición de H₂S el catalizador 0.10Ni-SBA-15 fue estudiado por DRX, obteniendo el difractograma que se muestra en la figura 4.77 (b), donde además se agrega el difractograma del mismo material fresco (a). En esta figura claramente se observa la desaparición de los picos de la fase NiO después de la reacción, apareciendo nuevas señales que corresponden a una fase sulfurada de la forma Ni₉S₈ en la fase Godlevskita.

Con esto nos lleva a pensar que al igual que en los catalizadores de Fe y Co, al inicio en las temperaturas más bajas de reacción ocurren dos reacciones, la generación de la fase sulfurada y la producción de hidrógeno, que posteriormente después de llevar a cabo la sulfuración completa del metal, solo ocurre la descomposición de H_2S en H_2 y S, por consiguiente, la reacción que se proponen son las siguientes:

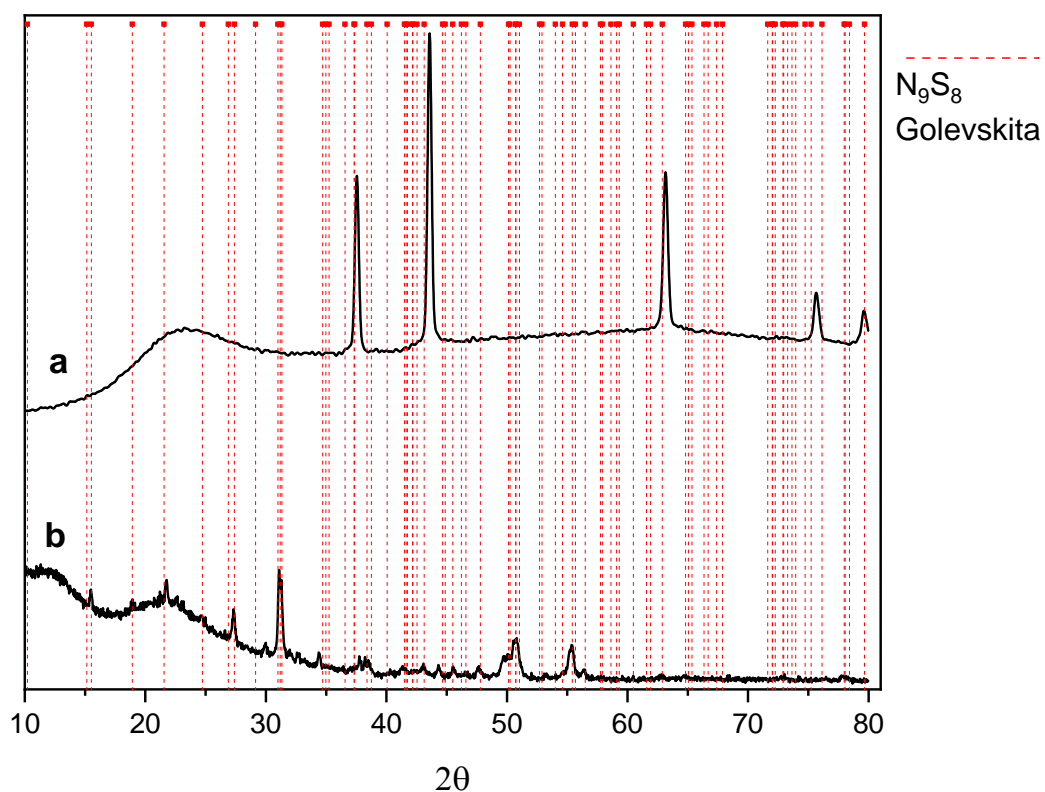
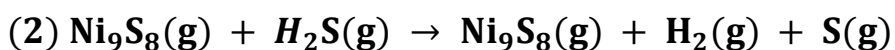


Figura 4.77 Difractograma del catalizador 0.10Ni-SBA-15 a) antes de la reacción y b) después de la reacción.

En la figura 4.78 se observa la formación de S, el cual se condensó a la salida del reactor, formándose una capa de color amarillo característico de este elemento a temperaturas por debajo de 400°C. Para todos los catalizadores usados en esta reacción el S formado se recuperó en forma sólida después de removerse del reactor, pero no se pudo analizar por DRX para conocer qué tipo de S se formó, aunque por sus características físicas se puede suponer que es de la forma α -S₈.

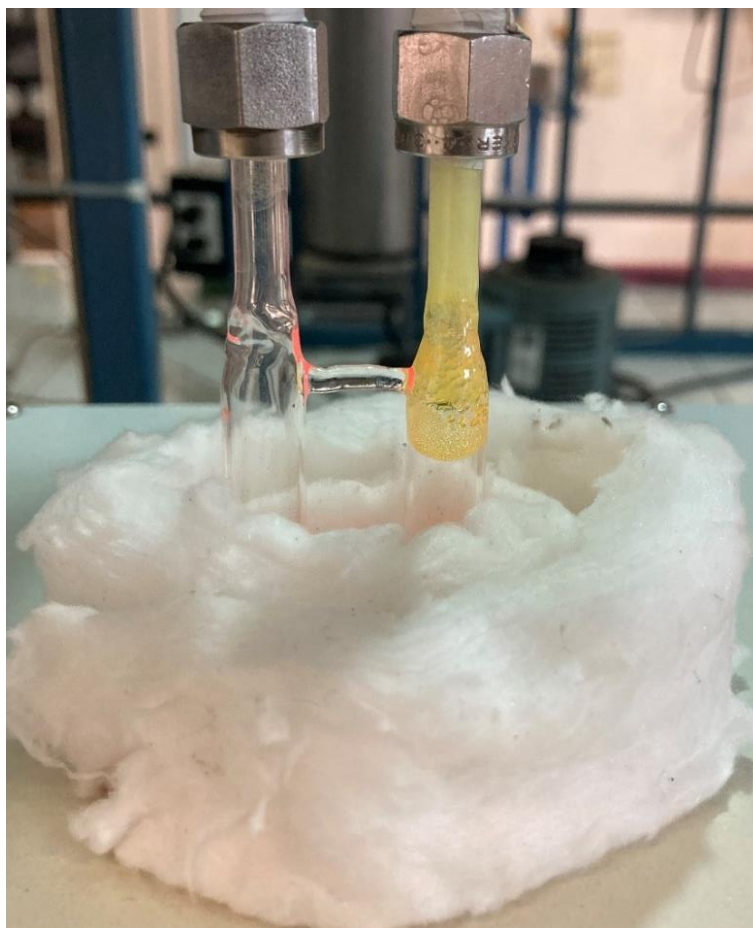


Figura 4.78. Azufre formado en los catalizadores de Ni en la salida del reactor para la reacción de descomposición de H₂S.

Tabla 4.17. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con trabajos previos reportado por otros investigadores.

Material	% Conversión	VR, mol h ⁻¹ g ⁻¹	E _A , kJ mol ⁻¹	Temperatura, °C	Ref
ZnAl	17	0.28	63	850	
NiZnAl	15	0.30	62	850	[21]
FeZnAl	13	0.26	58	850	
CoS-MoS ₂ / γ-Al ₂ O ₃	67	N.R.	18	750	
MoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	36	N.R.	21	750	[28]
γ-Al ₂ O ₃	19	N.R.	72	800	
V ₂ O ₃	13	N.R.	94	800	[19]
α-Fe ₂ O ₃	17	N.R.	103	800	
LaCrO ₃	20	N.R.	N.R.	800	
LaCoO ₃	15	N.R.	N.R.	800	
La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.5} Mo _{0.5} O ₃	20	N.R.	N.R.	800	[22, 23,
La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.75} Co _{0.25} O ₃	19	N.R.	N.R.	800	24]
La _{0.9} Sr _{0.1} Cr _{0.25} Co _{0.75} O ₃	20	N.R.	N.R.	800	
La _{0.9} Sr _{0.1} CrO ₃	19	N.R.	N.R.	800	
20% Co/CeO ₂	28	N.R.	N.R.	800	
20% Ni/CeO ₂	25	N.R.	N.R.	800	[20]
20% Fe/CeO ₂	24	N.R.	N.R.	800	
0.05Fe-SBA-15	31.5	0.51	74.1	800	
0.10Fe-SBA-15	33.6	0.51	66.5	800	
0.10Co-SBA-15	38.10	0.63	51.3	800	Este trabajo
0.01Ni-SBA-15	35.2	0.57	75.6	800	
0.05Ni-SBA-15	36.5	0.59	66.6	800	

VR: Velocidad de reacción

E_A: Energía de Activación

N.R.: No reportado

En la tabla 4.17 se muestra una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo (sólo los catalizadores con conversiones superiores al 30%) con los más recientes reportados por otros investigadores, donde además las condiciones de temperatura, flujo y cantidad de catalizador son similares, observándose que los catalizadores estudiados aquí son superiores en conversión y velocidad de reacción. Asimismo, los catalizadores de este trabajo excluidos en esta tabla también son competitivos o mejores que los ya reportados.

En general, todos los catalizadores estudiados en este trabajo además de presentar conversiones y velocidades de reacción de la descomposición de H_2S , superiores y competitivas con otros catalizadores ya reportados por otros autores, el método de su obtención es un proceso fácil de realizar, no requiere de equipos sofisticados, la cantidad de agua y ácido es muy poca lo que genera menores cantidades de residuos y hay un ahorro de energía ya que el proceso de formación de los catalizadores es a temperatura ambiente. Por otro lado, en los catalizadores de este proyecto fueron elaborados con metales de fácil acceso como son Fe, Ni y menos accesible el Co, contrario a otros trabajos donde usan metales poco convencionales como Mo, La, Sr, Pt, V, Ru o con soportes caros como el CeO_2 y a través de procesos de síntesis en condiciones hidrotérmicas, que ocupan mayores cantidades de agua, ácidos y otros reactivos que producen mayores cantidades de residuos a comparación del método EISA.

Como información adicional, se lograron construir dos sistemas catalíticos donde se pueden hacer diversas reacciones, el primero donde se llevó a cabo la conversión de 2-propanol se puede usar para cualquier otra reacción donde se usen líquidos y se generen vapores controlando la temperatura de saturación. Mientras que en el segundo sistema donde se llevó a cabo la descomposición de H_2S , también se pudo llevar a cabo las reducciones a temperaturas programadas reportadas en este trabajo, en adición se realizaron estudios de desorción a temperatura programada de NH_3 para la determinación de acidez en materiales, que se reportaron en un artículo publicado por nuestro grupo de trabajo y además se pueden realizar reacciones de oxidación. El sistema catalítico usado en la descomposición de H_2S usarse para llevar a cabo cualquier otra reacción donde se usen reactivos gaseosos ya sea sólo en mezcla, a diferentes temperaturas, usando cualquier tipo de catalizador sólido y que además se puedan determinar los reactivos y productos obtenidos por cromatografía de gases con detector FID y TCD que son con los equipos con lo que contamos.

V. Conclusiones

- El método de síntesis EISA es eficiente para obtención de materiales mesoporosos con buen arreglo hexagonal de poros, tanto para la sílice pura como en los materiales dopados con los metales, tal como se determinó en los análisis DRX a bajo ángulo para los catalizadores estudiados.
- Con los análisis por DRX a alto ángulo no se observaron señales de fases de Al en este grupo de catalizadores, mientras que para los de Fe se encontró la fase hematita solo para el material 0.10Fe-SBA-15 y Co_3O_4 para 0.10Co-SBA-15 con intensidades muy bajas lo que nos indica que la mayor parte de Al, Fe y Co quedó dentro de la red estructural de la sílice. En cambio, los catalizadores de Ni si presentaron señales cristalinas de Ni, con lo que se concluye que para estos el Ni quedó mayormente fuera de la estructura de la sílice.
- La evidencia de la presencia de los metales dopados también se vio reflejada desde los análisis por FTIR donde aparecen las bandas de 964 y 3651 cm^{-1} para todos los catalizadores que nos indican las vibraciones de la forma Si-O-T y $\text{Si}_3\text{-O-T-OH}$ respectivamente, donde T es el heteroátomo dopado.
- Con el método de síntesis empleado no se obtuvo la morfología que comúnmente muestran los materiales tipo SBA-15, además este método mostró pequeñas pérdidas del metal dopado como lo demuestran los estudios por EDS y AA.
- Las isothermas de adsorción de N_2 de todos los catalizadores son de tipo IV característico de materiales mesoporosos.
- Los estudios por TPR- H_2 mostraron la poca reducción de fases oxidadas de Al, Fe y Co, debido a que la mayor parte del metal quedó dentro de la estructura de la SBA-15, a excepción de los de Ni, donde una buena parte del metal quedó fuera de la sílice en forma de óxido.
- Los catalizadores de Al mostraron gran actividad y estabilidad hacia la deshidratación del 2-propanol debido a la presencia de sitios ácidos que son originados por la presencia del Al tetra-coordinado y hexa-coordinado. El 0.05Al-SBA-15 es el que mostró las mejores conversiones a propeno con los cambios de temperatura lo que nos dice que la actividad de estos materiales depende del tipo de sitios ácidos y del grado de dispersión.

- Los catalizadores de Fe mostraron buena actividad en la producción de propeno, pero presentan una ligera desactivación para 0.01Fe-SBA-15 y 0.05Fe-SBA-15 con el paso del tiempo debido a la estabilidad de los sitios activos, mientras que 0.10Fe-SBA-15 en este caso la conversión a propeno se vio influenciada por la población de los sitios activos.
- Los catalizadores de Co presentan menor conversión a propeno los otros catalizadores, pero estos presentaron la mayor conversión a acetona, lo que nos habla que los materiales presentan sitios ácidos y muy pocos sitios básicos generados por las especies tetra-coordinadas y por el Co_3O_4 respectivamente.
- Los catalizadores de Ni a diferencia de los otros catalizadores también aquí estudiados, presentan mayor conversión a acetona, lo que nos dice que la fase de Ni presentes en estos generan en mayor cantidad sitios básicos que ácidos.
- Para la reacción de descomposición de H_2S los catalizadores de Al presentaron muy poca actividad catalítica con conversiones que no rebasaron el 10%, mientras que los de Fe la actividad si fue mucho mayor con conversiones superiores al 33% para el 0.10Fe-SBA-15 a 800°C .
- Los catalizadores de Co y Ni fueron los que mayores conversiones y velocidades de reacción obtuvieron siendo el 0.10Co-SBA-15 el que mayor conversión mostró con conversiones de 38.10% y velocidades de $0.63 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.
- Los resultados obtenidos para la producción de H_2 para los catalizadores de Fe, Co, y Ni son competitivos y en muchos casos superiores a los reportados por otros autores, por lo cual se podrían seguir estudiando para posibles aplicaciones industriales.
- Se construyeron dos sistemas catalíticos que se pueden adaptar para realizar diversas reacciones en fase gas y de vapores, usando catalizadores sólidos.

VI. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de doctorado otorgada No. 480934.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP (VIEP-BUAP) por el financiamiento de este trabajo a través de proyecto No. 00241.

Al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP y al Dr. Efraín Rubio Rosas por el apoyo para realizar los estudios de DRX a bajo ángulo.

Al Dr. Hernani Tiago Yee Madeira de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN por el apoyo para realizar los estudios de DRX a altos ángulos.

A la Dra. Miriam Saraí Cruz Leal de Centro de Investigación en Fisicoquímica de Materiales del Instituto de Ciencias-BUAP por el apoyo en la realización de estudios por DRX a altos ángulos y SEM-EDS de los materiales estudiados.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por apoyo en la realización de los análisis de adsorción de N₂ en los catalizadores.

VII. Referencias

1. Morante, J. R., Andreu, T., García, G., Guilera, J., Tarancón, A., Torrell, M. (2020). Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada. *Fundación Naturgy, Madrid, España*.
2. Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.
3. Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
4. Singh, S., Jain, S., Venkateswaran, P. S., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K., Goel, S. (2015). Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 623-633.
5. Ball, M., Wietschel, M. (2009). The future of hydrogen—opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 615-627.
6. Da Silva Veras, T., Mozer, T. S., Da Silva César, A. (2017). Hydrogen: trends, production, and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2018-2033.
7. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260.
8. De Crisci, A. G., Moniri, A., Xu, Y. (2019). Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1299-1327.
9. Piéplu, A., Saur, O., Lavalley, J. C., Legendre, O., Nédez, C. (1998). Claus catalysis and H₂S selective oxidation. *Catalysis Reviews*, 40(4), 409-450.
10. Busca, G., Pistarino, C. (2003). Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 16(5), 363-371.
11. Ouali, S., Chader, S., Belhamel, M., Benziada, M. (2011). The exploitation of hydrogen sulfide for hydrogen production in geothermal areas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 4103-4109.

12. Hansen, M. H., Ingvorsen, K., Jørgensen, B. B. (1978). Mechanisms of hydrogen sulfide release from coastal marine sediments to the atmosphere. *Limnology and Oceanography*, 23(1), 68-76.
13. Huang, L. K., Wu, Y. L., Fan, K. X., Wang, Y. J. (2016). Formation and transport mechanism of hydrogen sulfide in coal seam. In *Materials Science Forum* (Vol. 863, pp. 149-153). Trans Tech Publications Ltd.
14. Skrtic, L. (2006). Hydrogen sulfide, oil and gas, and people's health. *Energy*, 1-77.
15. Powers Schilling, W. J. (1995). Olfaction: chemical and psychological considerations. In *Proc. of Nuisance Concerns in Animal Management: Odor and Flies Conference, Gainesville, Florida*, (pp. 21-22).
16. Wiheeb, A. D., Shamsudin, I. K., Ahmad, M. A., Murat, M. N., Kim, J., Othman, M. R. (2013). Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. *Reviews in Chemical Engineering*, 29(6), 449-470.
17. Chivers, T., Hyne, J. B., Lau, C. (1980). The thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5(5), 499-506.
18. Chivers, T., Lau, C. (1987). The thermal decomposition of hydrogen sulfide over vanadium and molybdenum sulfides and mixed sulfide catalysts in quartz and thermal diffusion column reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(4), 235-243.
19. Reshetenko, T. V., Khairulin, S. R., Ismagilov, Z. R., Kuznetsov, V. V. (2002). Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, V₂O₅). *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(4), 387-394.
20. Kraia, T., Kaklidis, N., Konsolakis, M., Marnellos, G. E. (2019). Hydrogen production by H₂S decomposition over ceria supported transition metal (Co, Ni, Fe and Cu) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*.
21. Burra, K. R. G., Bassioni, G., Gupta, A. K. (2018). Catalytic transformation of H₂S for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22852-22860.
22. Guldal, N. O., Figen, H. E., Baykara, S. Z. (2015). New catalysts for hydrogen production from H₂S: preliminary results. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7452-7458.

23. Guldal, N. O., Figen, H. E., Baykara, S. Z. (2017). Production of hydrogen from hydrogen sulfide with perovskite type catalysts: LaMO₃. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1354-1363.
24. Guldal, N. O., Figen, H. E., Baykara, S. Z. (2018). Perovskite catalysts for hydrogen production from hydrogen sulfide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 1038-1046.
25. Kwok, K. M., Ong, S. W. D., Chen, L., Zeng, H. C. (2018). Constrained growth of MoS₂ nanosheets within a mesoporous silica shell and its effects on defect sites and catalyst stability for H₂S decomposition. *ACS Catalysis*, 8(1), 714-724.
26. Chen, J., Xu, W., Zhu, J., Wang, X., Zhou, J. (2019). Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H₂S over carbon encapsulated Mo₂C–Co₂C/SiC composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25680-25694.
27. Luo, M., Zhou, J., Xu, W., Chen, J., Xiang, M., Peng, K. (2020). Development of composite microwave catalysts (ABS_x/CNTs, A= Co, B= Ni, Mo) for the highly effective direct decomposition of H₂S into H₂ and S. *Fuel*, 281, 118729.
28. Xu, W., Luo, M., Peng, R., Xiang, M., Hu, X., Lan, L., Zhou, J. (2017). Highly effective microwave catalytic direct decomposition of H₂S into H₂ and S over MeS-based (Me= Ni, Co) microwave catalysts. *Energy Conversion and Management*, 149, 219-227.
29. Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., Deng, F. (2006). Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3), 22-30.
30. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710.
31. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Higgins, J. B. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843.
32. Nguyen, V. H., Nguyen, B. S., Vo, H. T., Nguyen, C. C., Bae, S. R., Kim, S. Y., Le, Q. V. (2020). Recent advances in selective photo-epoxidation of propylene: a review. *Catalysts*, 10(1), 87.

33. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.
34. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024-6036.
35. Xiong, H., Zhang, Y., Liew, K., Li, J. (2009). Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 90(2), 237-246.
36. Zeidan, R. K., Hwang, S. J., Davis, M. E. (2006). Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids. *Angewandte Chemie*, 118(38), 6480-6483.
37. Wu, H., Xiao, Y., Guo, Y., Miao, S., Chen, Q., Chen, Z. (2020). Functionalization of SBA-15 mesoporous materials with 2-acetylthiophene for adsorption of Cr (III) ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109754.
38. Rodríguez Gómez, A., Pereñíguez, R., Caballero, A. (2018). Understanding the differences in catalytic performance for hydrogen production of Ni and Co supported on mesoporous SBA-15. *Catalysis Today*, 307, 224-230.
39. Valle Vigón, P. (2013). Tesis Maestría: Síntesis de materiales mesoporosos compuestos, sílice/carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales con propiedades avanzadas.
40. Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J. M., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. (2007). Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(3), 1130-1140.
41. Mokaya, R., Jones, W. (1999). Efficient post-synthesis alumination of MCM-41 using aluminium chlorohydrate containing Al polycations. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2), 555-561.

42. Breen, J. P., Ross, J. R. (1999). Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts. *Catalysis Today*, 51(3-4), 521-533.
43. Li, C., Wang, Y., Guo, Y., Liu, X., Guo, Y., Zhang, Z., Lu, G. (2007). Synthesis of highly ordered extremely hydrothermal stable SBA-15/Al-SBA-15 under the assistance of sodium chloride. *Chemistry of Materials*, 19(2), 173-178.
44. Li, Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Li, C. (2005). Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1-3), 41-49.
45. Zhu, L., Qu, H., Zhang, L., Zhou, Q. (2016). Direct synthesis, characterization, and catalytic performance of Al–Fe-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Communications*, 73, 118-122.
46. Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. D. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A. Sanchez, C. (2004). Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Advanced Functional Materials*, 14(4), 309-322.
47. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H. (1999). Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Advanced materials*, 11(7), 579-585.
48. Zhang, T. M., Li, D. Y., Liu, W. (2017). Catalytic Activity of Fe-SBA-15 Prepared by Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method. *In Materials Science Forum*, 898, 1916-1922.
49. Wang, Y., Ren, J., Liu, X., Wang, Y., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G. (2008). Facile synthesis of ordered magnetic mesoporous γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites with diverse mesostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1), 158-165.
50. Wang, J., Liu, Q. (2008). A simple method to directly synthesize Al-SBA-15 mesoporous materials with different Al contents. *Solid State Communications*, 148(11-12), 529-533.
51. Wang, J., Liu, Q., Liu, Q. (2007). Synthesis and characterization of Sn or Al-containing SBA-15 mesoporous materials without mineral acids added. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(1-3), 51-57.

52. Zhang, H., Tang, C., Lv, Y., Sun, C., Gao, F., Dong, L., Chen, Y. (2012). Synthesis, characterization, and catalytic performance of copper-containing SBA-15 in the phenol hydroxylation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 380(1), 16-24.
53. Soler-Illia, G. D. A., Louis, A., Sanchez, C. (2002). Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chemistry of Materials*, 14(2), 750-759.
54. Yan, X. M., Lei, J. H., Liu, D., Wu, Y. C., Liu, W. (2007). Synthesis and catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acid/SiO₂ in a self-generated acidic environment by evaporation-induced self-assembly. *Materials Research Bulletin*, 42(11), 1905-1913.
55. Miao, Z., Zhao, H., Yang, J., Zhao, J., Song, H., Chou, L. (2015). One-pot synthesis of ordered mesoporous transition metal–zirconium oxophosphate composites with excellent textural and catalytic properties. *New Journal of Chemistry*, 39(2), 1322-1329.
56. Xu, L., Song, H., Chou, L. (2012). Mesoporous nanocrystalline ceria–zirconia solid solutions supported nickel-based catalysts for CO₂ reforming of CH₄. *International journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 18001-18020.
57. Rožić, L., Grbić, B., Radić, N., Petrović, S., Novaković, T., Vuković, Z., Nedić, Z. (2011). Mesoporous 12-tungstophosphoric acid/activated bentonite catalysts for oxidation of 2-propanol. *Applied Clay Science*, 53(2), 151-156.
58. Blanco-Bonilla, F., Lopez-Pedrajas, S., Luna, D., Marinas, J. M., Bautista, F. M. (2016). Vanadium oxides supported on amorphous aluminum phosphate: Structural and chemical characterization and catalytic performance in the 2-propanol reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416, 105-116.
59. Wang, J. A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T., Gomez, R. (1999). Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol–gel MgO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1-2), 291-300.
60. Morales-Anzures, F., Salinas-Hernández, P., Ornelas-Gutiérrez, C., Tzompantzi-Morales, F. J., Pérez-Hernández, R. (2020). Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO₂-ZrO₂ catalysts for decomposition of 2-propanol. *Catalysis Today*, 349, 228-234.

61. Ortiz-Islas, E., López, T., Navarrete, J., Bokhimi, X., Gómez, R. (2005). High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228(1-2), 345-350.
62. Armenta, M. A., Valdez, R., Silva-Rodrigo, R., Olivas, A. (2019). Diisopropyl ether production via 2-propanol dehydration using supported iron oxides catalysts. *Fuel*, 236, 934-941.
63. Aguilar García, E., (2015). Tesis maestría: *Síntesis, caracterización y aplicación de óxidos sólidos ácido-básicos en la preparación de cetonas aromáticas α , β -insaturadas de interés farmacéutico: Estudio de la influencia de las propiedades de textura en la actividad y selectividad de las reacciones de condensación aldólica.*
64. Garrett, R. L., Clark, R. K., Carney, L. L., Grantham, C. K. (1979). Chemical scavengers for sulfides in water-base drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, 31(06), 787-796.
65. Remy, H. (1956). Treatise on inorganic chemistry.
66. Rickard, D. (1969). The chemistry of iron sulphide formation at low temperatures. *Stockholm Contributions to Geology*, 20, 67-95.
67. Ahmed, I., Gupta, A. K. (2009). Characteristics of cardboard and paper gasification with CO₂. *Applied Energy*, 86(12), 2626-2634.
68. Dietz, W. A. (1967). Response factors for gas chromatographic analyses. *Journal of Chromatographic Science*, 5(2), 68-71.
69. Korica, N., Mendes, P. S., De Clercq, J., Thybaut, J. W. (2021). Interplay of Metal-Acid Balance and Methylcyclohexane Admixture Effect on n-Octane Hydroconversion over Pt/HUSY. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(34), 12505-12520.
70. De Waele, J., Galvita, V. V., Poelman, H., Gabrovska, M., Nikolova, D., Damyanova, S., Thybaut, J. W. (2020). Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: Stability control. *Applied Catalysis A: General*, 591, 117401.
71. Scanlon, J. T., Willis, D. E. (1985). Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept. *Journal of Chromatographic Science*, 23(8), 333-340.

72. Musumarra, G., Pisano, D., Katritzky, A. R., Lapucha, A. R., Luxem, F. J., Murugan, R., Brons, G. (1989). Prediction of gas chromatographic response factors by the PLS method. *Tetrahedron Computer Methodology*, 2(1), 17-36.
73. Li, Q., Wu, Z., Tu, B., Park, S. S., Ha, C. S., Zhao, D. (2010). Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135(1-3), 95-104.
74. Xing, S., Lv, P., Fu, J., Wang, J., Fan, P., Yang, L., Yuan, Z. (2017). Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 316-327.
75. Koekkoek, A. J., van Veen, J. R., Gerritsen, P. B., Giltay, P., Magusin, P. C., Hensen, E. J. (2012). Brønsted acidity of Al/SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 34-43.
76. Bhange, P., Bhange, D. S., Pradhan, S., Ramaswamy, V. (2011). Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 400(1-2), 176-184.
77. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
78. Zhao, D., Sun, J., Li, Q., Stucky, G. D. (2000). Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(2), 275-279.
79. Tomer, V. K., Devi, S., Malik, R., Nehra, S. P., Duhan, S. (2016). Fast response with high performance humidity sensing of Ag-SnO₂/SBA-15 nanohybrid sensors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 240-248.
80. Luan, Z., Fournier, J. A. (2005). In situ FTIR spectroscopic investigation of active sites and adsorbate interactions in mesoporous aluminosilicate SBA-15 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79(1-3), 235-240.
81. Charan, P. H. K., Rao, G. R. (2015). Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method. *Journal of Chemical Sciences*, 127(5), 909-919.

82. Anunziata, O. A., Beltramone, A. R., Martínez, M. L., Belon, L. L. (2007). Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 184-190.
83. Elías, V. R., Ferrero, G. O., Oliveira, R. G., Eimer, G. A. (2016). Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 218-227.
84. Zanjanchi, M. A., Razavi, A. (2001). Identification and estimation of extra-framework aluminium in acidic mazzite by diffuse reflectance spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(1), 119-127.
85. Zanjanchi, M. A., Asgari, S. (2004). Incorporation of aluminum into the framework of mesoporous MCM-41: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 171(3-4), 277-282.
86. Pérez, M. R., Herrera, J. P., Priego, F. A. (2005). Estudio de la descomposición térmica de los escombros lateríticos de Moa. *Revista Cubana de Química*, 17(2), 104-110.
87. Kumaran, G. M., Garg, S., Soni, K., Kumar, M., Sharma, L. D., Dhar, G. M., Rao, K. R. (2006). Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General*, 305(2), 123-129.
88. Cai, Y., Xu, X., Wang, H., Wang, L., Chen, L., Li, R., Guan, G. (2018). Bifunctional Co/Al-SBA-15 catalyst with tunable acidity for selective production of aviation fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(11), 3844-3854.
89. Kim, N. Y., Jung, J. S., Lee, J. S., Yang, E. H., Hong, G. H., Lim, S. S., Moon, D. J. (2016). Synthesis and characterization of Al-modified SBA-15 for Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 42(1), 319-334.
90. Wang, J. A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T., Tzompantzi, F., Gomez, R. Lopez-Salinas, E. (1999). Effects of structural defects and acid–basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol–gel alumina catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137(1-3), 239-252.
91. Ortiz-Islas, E., López, T., Navarrete, J., Bokhimi, X., Gómez, R. (2005). High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228(1-2), 345-350.

92. Turek, W., Haber, J., Krowiak, A. (2005). Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres. *Applied Surface Science*, 252(3), 823-827.
93. Rekoske, J. E., Barteau, M. A. (1997). Kinetics and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO₂. *Journal of Catalysis*, 165(1), 57-72.
94. Kim, H., Kim, P., Lee, K. Y., Yeom, S. H., Yi, J., Song, I. K. (2006). Preparation and characterization of heteropolyacid/mesoporous carbon catalyst for the vapor-phase 2-propanol conversion reaction. *Catalysis Today*, 111(3-4), 361-365.
95. Bishara, A., Salman, O. A., Khraishi, N., Marafi, A. (1987). Thermochemical decomposition of hydrogen sulfide by solar energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(10), 679-685.
96. Al-Shamma, L. M., Naman, S. A. (1990). The production and separation of hydrogen and sulfur from thermal decomposition of hydrogen sulfide over vanadium oxide/sulfide catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(1), 1-5.
97. Caron, A., Donohue, J. (1965). Bond lengths and thermal vibrations in orthorhombic sulfur. *Acta Crystallographica*, 18(3), 562-565.
98. Yu, S. C., Lee, J. S., Tung, S. F., Lan, C. L. (1999) Synthesis and structural features of a flux-grown hematite. *Journal of Geological Society of China*, 42, p. 349-358.
99. Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., Finger, L. W. (1966). Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(1-2), 123-129.
100. Cornu, C., Bonardet, J. L., Casale, S., Davidson, A., Abramson, S., André, G. Koprivanac, N. (2012). Identification and location of iron species in Fe/SBA-15 catalysts: interest for catalytic Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3437-3448.
101. Dashtian, K., Zare-Dorabei, R. (2017). Synthesis and characterization of functionalized mesoporous SBA-15 decorated with Fe₃O₄ nanoparticles for removal of Ce (III) ions from aqueous solution: ICP-OES detection and central composite design optimization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 114-123.

102. Li, Y. S., Church, J. S., Woodhead, A. L. (2012). Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nanoparticles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(8), 1543-1550.
103. Li, Y., Feng, Z., Lian, Y., Sun, K., Zhang, L., Jia, G., Li, C. (2005). Direct synthesis of highly ordered Fe-SBA-15 mesoporous materials under weak acidic conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1-3), 41-49.
104. Cheng, M., Zhao, H., Yang, J., Zhao, J., Yan, L., Song, H., Chou, L. (2018). The catalytic dehydrogenation of isobutane and the stability enhancement over Fe incorporated SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, 117-125.
105. Cornu, C., Bonardet, J. L., Casale, S., Davidson, A., Abramson, S., André, G., Koprivanac, N. (2012). Identification and location of iron species in Fe/SBA-15 catalysts: interest for catalytic Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(5), 3437-3448.
106. Reyes-Carmona, Á., Soriano, M. D., Nieto, J. M. L., Jones, D. J., Jiménez-Jiménez, J., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. (2013). Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide. *Catalysis Today*, 210, 117-123.
107. Yiu, H. H. P., Keane, M. A., Lethbridge, Z. A. D., Lees, M. R., El Haj, A. J., Dobson, J. (2008). Synthesis of novel magnetic iron metal-silica (Fe-SBA-15) and magnetite-silica (Fe₃O₄-SBA-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programmed reduction. *Nanotechnology*, 19(25), 255606.
108. Liu, B., Wang, D. (2018). A DFT Study on the Selective Oxidation of Ethane Over Pure SBA-15 and SBA-15-supported Vanadium Oxide. *Kinetics and Catalysis*, 59(4), 393-404.
109. Zhu, L., Qu, H., Zhang, L., Zhou, Q. (2016). Direct synthesis, characterization, and catalytic performance of Al-Fe-SBA-15 materials in selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Communications*, 73, 118-122.
110. El-Sharkawy, E. A., Al-Shihry, S. S., Youssef, A. M. (2007). Structural characterization and catalytic activities of titania supported iron (III) oxide catalysts: Effect of Li⁺ impregnation. *Materials Letters*, 61(14-15), 2947-2951.

111. Foo, G. S., Polo-Garzon, F., Fung, V., Jiang, D. E., Overbury, S. H., Wu, Z. (2017). Acid–base reactivity of perovskite catalysts probed via conversion of 2-propanol over titanates and zirconates. *ACS Catalysis*, 7(7), 4423-4434.
112. Zurnachyan, A. R., Manukyan, K. V., Kharatyan, S. L., Matyshak, V. A., Mnatsakanyan, R. A. (2011). New isopropanol dehydration catalyst based on tungsten carbide prepared by modified Self-Propagating High-Temperature synthesis. *Kinetics and Catalysis*, 52(6), 851-854.
113. Yin, F., Yu, J., Dou, J., Gupta, S., Moghtaderi, B., Lucas, J. (2014). Sulfidation of iron-based sorbents supported on activated chars during the desulfurization of coke oven gases: Effects of Mo and Ce addition. *Energy & Fuels*, 28(4), 2481-2489.
114. Zdražil, M. (1988). Recent advances in catalysis over sulphides. *Catalysis Today*, 3(4), 269-365.
115. Keller-Besrest, F., Collin, G. (1990). II. Structural aspects of the α transition in off-stoichiometric Fe_{1-x}S crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 84(2), 211-225.
116. Jia, L., Jia, L., Li, D., Hou, B., Wang, J., Sun, Y. (2011). Silylated Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(3), 488-493.
117. Liu, X., Prewitt, C. T. (1990). High-temperature X-ray diffraction study of Co_3O_4 : Transition from normal to disordered spinel. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(2), 168-172.
118. Diallo, A., Beye, A. C., Doyle, T. B., Park, E., Maaza, M. (2015). Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: physical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3-4), 30-36.
119. Suraja, P. V., Yaakob, Z., Binitha, N. N., Triwahyono, S., Silija, P. P. (2013). Co_3O_4 doped over SBA 15: excellent adsorbent materials for the removal of methyleneblue dye Pollutant. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(6), 967-975.
120. Xia, F., Ou, E., Wang, L., Wang, J. (2008). Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous SBA-15 under sunlight. *Dyes and Pigments*, 76(1), 76-81.
121. Cui, H., Zhang, Y., Qiu, Z., Zhao, L., Zhu, Y. (2010). Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 45-53.

122. Xiong, H., Zhang, Y., Liew, K., Li, J. (2009). Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 90(2), 237-246.
123. Martínez, A., López, C., Márquez, F., Díaz, I. (2003). Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, 220(2), 486-499.
124. Zhang, J. H., Zhou, X. L., Wang, J. A. (2006). Water promotion or inhibition effect on isopropanol decomposition catalyzed with a sol–gel MgO–Al₂O₃ catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247(1-2), 222-226.
125. Zhan, J. H., Xie, Y., Yang, X. G., Zhang, W. X., Qian, Y. T. (1999). Hydrazine-assisted low-temperature hydrothermal preparation of nanocrystalline Jaipurite. *Journal of Solid State Chemistry*, 146(1), 36-38.
126. Dutta, D. P., Sharma, G., Gopalakrishnan, I. K. (2008). Single molecular precursor route to nanocrystalline Jaipurite: Synthesis, characterization, and magnetic property. *Materials Letters*, 62(8-9), 1275-1278.
127. Korányi, T. I., Vít, Z., Poduval, D. G., Ryoo, R., Kim, H. S., Hensen, E. J. (2008). SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 253(1), 119-131.
128. Kamaruzaman, M. F., Taufiq-Yap, Y. H., Derawi, D. (2020). Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 134, 105476.
129. Thema, F. T., Manikandan, E., Gurib-Fakim, A., & Maaza, M. (2016). Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 655-661.
130. Sone, B. T., Fuku, X. G., Maaza, M. (2016). Physical & electrochemical properties of green synthesized bunsenite NiO nanoparticles via *Callistemon viminalis*' extracts. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 8204-8220.
131. Calles, J. A., Carrero, A., Vizcaíno, A. J., García-Moreno, L. (2014). Hydrogen production by glycerol steam reforming over SBA-15-supported nickel catalysts: Effect of alkaline earth promoters on activity and stability. *Catalysis Today*, 227, 198-206.

132. Aguilar García, E., Cruz, M. S., Madeira, H. Y., Huesca, R. H., Cruz, M. A. (2021). Synthesis of Fe Catalysts Doped in SBA-15 by EISA Method: Characterization and Catalytic Studies in 2-Propanol Decomposition. *Kinetics and Catalysis*, 62(1), S38-S47.
133. Elías, V. R., Ferrero, G. O., Oliveira, R. G., Eimer, G. A. (2016). Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 218-227.
134. Ortega-Domínguez, R. A., Vargas-Villagrán, H., Peñaloza-Orta, C., Saavedra-Rubio, K., Bokhimi, X., Klimova, T. E. (2017). A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts. *Fuel*, 198, 110-122.
135. Taherian, Z., Yousefpour, M., Tajally, M., Khoshandam, B. (2017). Catalytic performance of Samaria-promoted Ni and Co/SBA-15 catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(39), 24811-24822.
136. Zhang, Q., Zhang, T., Shi, Y., Zhao, B., Wang, M., Liu, Q., Ning, P. (2017). A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 17, 10-19.
137. Rodriguez-Gomez, A., Caballero, A. (2017). Identification of Outer and Inner Nickel Particles in a Mesoporous Support: How the Channels Modify the Reducibility of Ni/SBA-15 Catalysts. *Chem Nano Mat*, 3(2), 94-97.
138. Chen, X., Shen, Y. F., Suib, S. L., O'Young, C. L. (2001). Catalytic decomposition of 2-propanol over different metal-cation-doped OMS-2 materials. *Journal of Catalysis*, 197(2), 292-302.
139. Fukuda, K., Dokiya, M., Kameyama, T., Kotera, Y. (1978). Catalytic decomposition of hydrogen sulfide. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17(4), 243-248.