

**MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ÁCIDA DE CATALIZADORES MESOPOROSOS
TIPO FeW/Al-SBA-15 PARA HIDROPROCESAMIENTO DE FENANTRENO**

**EMERSON BARRIOS MOGOLLÓN
LUIS ALBERTO NEMOJÓN PUENTES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ÁCIDA DE CATALIZADORES MESOPOROSOS
TIPO FeW/Al-SBA-15 PARA HIDROPROCESAMIENTO DE FENANTRENO**

**EMERSON BARRIOS MOGOLLÓN
LUIS ALBERTO NEMOJÓN PUENTES**

**Trabajo de grado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Directora
SONIA A. GIRALDO DUARTE
Ingeniera Química, Ph.D.**

**Codirector
JONATAN RICARDO RESTREPO GARCÍA
Ingeniero Químico, M.Sc ©**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

Dedicatoria

A Dios por regalarme la sabiduría, fortaleza e inteligencia para superar los obstáculos y permitirme culminar esta meta.

A mis padres Edilma y Luis porque siempre me han apoyado, brindado cariño, consejos y dado ánimo para continuar, a ellos por darme la oportunidad de ser Ingeniero y creer en mí.

A mi hermano Diego, que siempre me ha acompañado en las buenas y en las malas, siendo mi mejor amigo y apoyo constante.

A Deisy Catherine por todo el amor, la paciencia y el apoyo recibido durante esta etapa, gracias por tantos momentos compartidos.

A mi familia por ser la fuerza y apoyo a través de los años.

A mis amigos, con los cuales compartí grandes momentos durante todos estos años, con quienes día a día fuimos cultivando una amistad fuerte y sólida.

Luis Alberto Nemojón Puentes

Agradezco a Dios padre celestial que ha iluminado cada instante de mi vida brindándome sabiduría, serenidad y tenacidad para enfrentar cada reto en este largo camino y a María Auxiliadora mi patrona y protectora de cada obstáculo que el destino nos depara.

A mis padres José Luis Barrios y Gloria Azucena Mogollón por ser los bastiones fundamentales de este sueño que hoy se cumplen. Mi felicidad es completa con el amor y compañía de estos seres que Dios envió para guiar mi camino como un farol en medio del mar.

A mis amigos y familiares que han llegado a mi vida para complementar una parte esencial de mí ser, influyendo cada momento de mí existir con una luz de alegría y fortaleza que generan un recuerdo imborrable en mis recuerdos y en mi corazón.

Emerson Barrios Mogollón.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue posible gracias a la financiación de la VIE-UIS a través del proyecto: “Efecto de las propiedades texturales y ácidas de materiales mesoestructurados en el hidrocraqueo con moléculas modelo de crudos pesados”.

Nuestro más sinceros agradecimientos a la profesora Sonia Giraldo por compartir sus conocimientos y por toda la ayuda brindada en cada etapa de esta proyecto.

Al Ingeniero Jonatan Restrepo por su apoyo y dedicación en cada etapa de esta investigación.

A los ingenieros Camilo Coronado, Gustavo Granados, Iván Mora, Liseth Duarte, Linney Hernandez, Eduar Becerra, por el apoyo y la colaboración brindada durante todo el proyecto.

A los laboratorios: GIMBA, DRX, SEM y RMN por su gran y valiosa ayuda en la parte experimental de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de Ingeniería Química por ser el lugar de formación y capacitación para poder cumplir este gran sueño.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1 ANÁLISIS PRELIMINAR: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES SBA-15 MODIFICADOS CON N-BUTANOL	21
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
1.1.1 Síntesis de los soportes SBA-15 modificados con n-butanol.....	21
1.1.2 Adsorción-desorción de N ₂	21
1.1.3 Difracción de rayos X (DRX).....	22
1.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
1.2 RESULTADOS	22
1.2.1 Adsorción-desorción de N ₂	22
1.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	25
1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
1.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
2 CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES TIPO FeW/Al-SBA-15 MODIFICADOS CON HEXANO	30
2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.1.1 Preparación de los catalizadores.....	30
2.1.2 Adsorción-desorción de N ₂	31
2.1.3 Resonancia magnética nuclear de Al (RMN)	31
2.1.4 Distribución de afinidad de protones (PAD)	31
2.1.5 Evaluación catalítica.....	32

2.1.6 Expresión de resultados.....	33
2.2 RESULTADOS	35
2.2.1 Adsorción-desorción de N ₂	35
2.2.2 Resonancia magnética nuclear de Al (RMN)	37
2.2.3 Distribución de afinidad de protones (PAD)	40
2.2.4 Evaluación catalítica.....	43
2.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
3 CONCLUSIONES	47
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas de los soportes: a) BuOH-SBA(0,0) y b) BuOH-SBA(3,0)	24
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los materiales BuOH-SBA (Y)....	25
Figura 3. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
Figura 4. Isotermas del soporte a) H-SBA y de catalizador b) FeW/Al-H-SBA(10)	37
Figura 5. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Al de los soportes grafeados.	39
Figura 6. Curvas de PAD: a) Soportes grafeados, b) Catalizadores.....	42
Figura 7. Actividad de los catalizadores en el hidrogenación de fenantreno.	43
Figura 8. Selectividad de los productos de reacción de los catalizadores evaluados a isoconversión ($x = 18\%$).....	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características texturales de los soportes BuOH-SBA(Y)	23
Tabla 2. Características texturales y constante C de los catalizadores preparados.	35
Tabla 3. Cuantificación de las intensidades de RMN.	39
Tabla 4. Tipos de grupos OH para los soportes grafeados y los catalizadores sintetizados	40

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Isotermas adsorción-desorción de N ₂ de los soportes BuOH-SBA(Y)..	64
Anexo B. Patrones de difracción de rayos X de los materiales BuOH-SBA(Y)	66
Anexo C. Indexado de patrones de cristales hexagonales y cúbicos.	68
Anexo D. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	71
Anexo E. a) Imágenes de PAD's de los soportes Al-H-SBA(X) y catalizadores FeW/Al-H-SBA(X); b) modelos superficiales y configuración de los sitios OH para la alúmina.....	72
Anexo F. Criterio teórico para determinar la ausencia de limitaciones difusionales.	74
Anexo G. Isotermas de Adsorción-Desorción de los catalizadores FeW/Al-H-SBA(X)	75
Anexo H. Conversión de las reacciones de hidroprocesamiento de fenantreno. .	76
Anexo I. Evolución de concentraciones de fenantreno y productos en función del tiempo de reacción.	77
Anexo J. Concentración de los compuestos de reacción más abundantes encontrados por GC-MS.	80
Anexo K. % Pérdida de masa de carbono.....	82
Anexo L. Imagen del montaje de reacción de hidroprocesamiento de fenantreno.	83

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ACIDA DE CATALIZADORES MESOPOROSOS TIPO FeW/Al-SBA-15 PARA HIDROPROCESAMIENTO DE FENANTRENO.*

AUTORES: Luis Alberto Nemojón Puentes, Emerson Barrios Mogollón.**

PALABRAS CLAVES: Hidrocraqueo, SBA-15, agente de expansión micelar, fenantreno

Se estudió el efecto que tiene la adición de n-butanol en la síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15, con el propósito de determinar si este alcohol actúa como agente de expansión micelar en la estructura mesoporosa de este material. La síntesis de SBA-15 modificado, se desarrolló variando la relación másica entre el cosolvente orgánico y el copolímero no iónico tribloque (Pluronic P123), posteriormente se efectuó un tratamiento hidrotermal a una presión autógena con el fin de generar estabilidad térmica y finalmente se calcinó para eliminar el copolímero presente en el material. La caracterización de estos materiales se efectuó por medio de Difracción de rayos X a bajo ángulo, adsorción y desorción de N₂ a 77K y finalmente análisis estructural por medio de la prueba SEM.

Los resultados obtenidos mediante las caracterizaciones realizadas determinaron que el n-butanol no actúa como agente de expansión micelar, debido a que a las condiciones de síntesis usadas, actúa como un co-tensoactivo, el cual se introduce en las moléculas del tensoactivo, modificando la estructura hexagonal 2-D característica del material SBA-15. Por esta razón, se decidió no utilizar los soportes de SBA-15 modificados con n-butanol para evaluación de actividad catalítica, y en lugar de estos, utilizar soportes de SBA-15 modificados con n-Hexano los cuales han presentado resultados favorables en cuanto al aumento del diámetro de poro según lo reportado por la literatura. A los soportes seleccionados de SBA-15 modificados con n-Hexano, se les incorporó Al variando la relación molar Si/Al con el propósito de aumentar su acidez y posteriormente, se impregnaron metales tales como Fe y W como fase activa de los catalizadores. Se evaluó la actividad de estos catalizadores mediante reacciones de hidrocraqueo utilizando como molécula modelo Fenantreno. Se encontró que el catalizador más activo es el que presentan mayor contenido de aluminio.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigación en Catálisis. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Codirector Ing. Jonatan R. Restrepo.

ABSTRACT

TITLE: TEXTURAL AND ACID MODIFICATION OF MESOPOROUS CATALYSTS TYPE FeW/Al-SBA-15 FOR HYDROPROCESSING PHENANTHRENE. *

AUTHOR: Luis Alberto Nemojón Puentes, Emerson Barrios Mogollón. **

KEY WORDS: Hydrocracking, SBA-15, micellar expansor, phenanthrene.

It was studied the effect of the addition of n-butanol in the synthesis of mesoporous materials SBA-15 type, in order to determine whether this alcohol performs as a micellar expansor in the mesoporous structure of that material. The modified SBA-15 synthesis was developed by changing the mass relation between the organic cosolvent and the nonionic triblock copolymer (Pluronic P123). After that a hydrothermal treatment was performed at an autogenous pressure with the purpose of generate thermal stability, as a final part it was calcined to remove the copolymer present in the material. The characterization of these materials was made by X-ray diffraction with low angle, adsorption and N₂ desorption at 77K and finally a structural analysis through SEM test.

The results using the characterizations determined that n-butanol does not act as micellar expansor due to the synthesis condition used, it acts as a co-surfactant which is introduced into the molecules of the surfactant, changing the 2-D hexagonal structure that is a characteristic of SBA-15 material. For this reason, it was decided not to use the SBA-15 supports modified with n-butanol for evaluating catalytic activity; instead of these, there were used SBA-15 supports modified with n-Hexane which have presented favorable results on the increase of the pore diameter according to the literature. To the selected SBA-15 supports modified with n-Hexane was incorporated Al varying the Si/Al molar relation, in order to increase its acidity. Afterwards metals such as Fe and W were impregnated as the active phase of the catalysts. The activity of these catalysts was evaluated by using hydrocracking reactions, the molecule model used was phenanthrene. It was found that the most active catalyst is the one with higher content of aluminum.

* Degree Work

** Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering. Catalysis Center of Investigation. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Codirector Eng. Jonatan R. Restrepo.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de un mercado enfocado en la extracción y procesamiento de crudos pesados se convierte en una prioridad para la industria energética mundial. Desde hace varios años Colombia ha venido incursionando en el mundo de los crudos pesados y la importante magnitud de las reservas en campos como Rubiales, Castilla, Apiay y Ombú, obligan a prestar especial atención a las características de esos crudos, sus limitaciones, sus costos comparativos y sus mercados [1].

Uno de los mayores retos que enfrenta la industria petrolera es la transformación selectiva del crudo pesado a los destilados medios mediante el proceso de craqueo catalítico debido a la presencia de moléculas cada vez más voluminosas como asfaltenos. Actualmente este proceso se desarrolla principalmente gracias al uso de catalizadores comerciales soportados en γ - Al_2O_3 , β -Zeolitas, zeolitas ZSM-5 y zeolitas tipo ultraestables (USY), este último grupo de catalizadores aportan mayor rendimiento y selectividad [2, 3]. Desafortunadamente estos catalizadores están limitados para tratar moléculas de mayor peso molecular como asfaltenos, debido a su estructura microporosa; por lo tanto, se requiere la investigación de nuevos catalizadores con soportes caracterizados por una distribución de tamaños de poro ajustable con el fin de que la difusión no sea la etapa controlante de la reacción, y que además, haya una apropiada distribución de la acidez.

El desarrollo de soportes enfocados a solucionar estos eventuales problemas ha progresado significativamente en los últimos años; es por esto, que existe un gran interés en la investigación de materiales mesoporosos. Un ejemplo de estos materiales es la sílice mesoporosa (SiO_2) SBA-15 desarrollada por investigadores de la Universidad de Santa Bárbara [4, 5]. Estos materiales poseen alta área superficial (600-1000 m^2/g), característica que permite una mejor dispersión de los componentes activos de metal y de un tamaño de mesoporo grande y ajustable (5 a 30 nm). Estas propiedades permiten superar el impedimento estérico que

presentan las moléculas grandes y facilita el proceso de difusión hacia los centros activos del material [6].

El soporte SBA-15 se obtiene por una síntesis sol-gel a partir de una fuente de sílice bajo condiciones ácidas. Involucra una fuente de sílice como el tetraetilortosilicato (TEOS), surfactantes no iónicos directores de estructura, concretamente el copolímero tribloque $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ conocido como pluronic (P123). Posteriormente, el producto se somete a un tratamiento hidrotermal con el fin de darle estabilidad térmica y finalmente, el material se filtra y se calcina a 550 ° C para eliminar el P123 [4]. La sílice que compone el material no tiene orden a nivel atómico, sin embargo, el orden de estos materiales está relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico); es decir, el sistema de poros mantiene simetría de traslación, convirtiendo el sistema de poro en una red cristalina.

Estudios recientes han determinado que es posible generar un aumento en el diámetro de poro mediante la modificación de parámetros físico-químicos durante la síntesis como pH [7], temperatura y duración del tratamiento hidrotermal [8], uso de agentes cosurfactantes [9]. Estas modificaciones pueden generar un cambio en la morfología lo cual afecta directamente las propiedades texturales del material calcinado. Sin embargo, otro método que ha reportado interesantes resultados en el aumento del diámetro de poro, es la modificación del material por medio de agentes de expansión micelar. Estos aditivos son moléculas que ingresan en el núcleo hidrofóbico de las micelas y los expande, aumentando así el tamaño de poro del material [10, 11].

Estudios realizados en la modificación por síntesis del SBA-16, con un alcohol anfílico como el n-butanol, ha demostrado tener una influencia importante en el aumento del diámetro y volumen del material mesoporoso, manteniendo estable su estructura cubica con grupo espacial $Im3d$ [12-15]. Este material es sintetizado de

forma similar a la SBA-15 mediante el método sol-gel, pero se diferencia por el uso de F127 $(PEO)_{100}(PPO)_{65}(PEO)_{100}$ como surfactante tribloque. Este copolímero posee 70% en peso de las cadenas hidrofílicas PEO, mientras que el P123 posee tan solo un 30% en peso. Por lo tanto existe interés en conocer el efecto que tiene la adición de n-butanol como agente de expansión micelar en la síntesis del material SBA-15 y evaluar los cambios en términos de la morfología, y por ende, en las propiedades texturales.

Por otra parte, uno de los principales inconvenientes que posee este material para su uso comercial como soporte de catalizadores para hidroprocesamiento, es la presencia de una acidez débil, debido a la concentración y distribución de los grupos silanol existentes en la superficie [16, 17]. Con el fin de generarle acidez a este material, varios estudios han registrado la incorporación metales tales como Zr, Sn, Ti y Al [18-23]. La sustitución de un átomo de silicio por uno de estos átomos con valencias más bajas que el silicio crea cargas negativas en la estructura, que al ser compensadas por protones genera acidez en el material [24]. Esta incorporación de átomos dentro del material SBA-15 ha sido lograda por medio de métodos como la adición del precursor metálico durante su síntesis, sin embargo, esto genera un deterioro progresivo del orden mesoporoso del material. Otro método de inserción o impregnación de átomos de Al es por medio de incorporación post-síntesis. Estudios realizados por Li *et al* [25] revelan que la incorporación post-síntesis de átomos de Al al soporte SBA-15, disminuye el área superficial, pero se evidencia un aumento de sitios ácidos tipo Brønsted, lo que se ve reflejado en el incremento en la actividad en reacciones de HDT. Por otra parte, la estructura mantiene su orden mesoporoso de canales hexagonales, por lo tanto, se destaca este método como el más efectivo en la incorporación de Al.

Estas modificaciones han sido estudiadas ampliamente en reacciones de HDT [26-30], las cuales varían en cuanto a las condiciones de reacción, y las fases activas usadas. Otras investigaciones se han enfocado en la influencia que tienen los catalizadores soportados sobre SBA-15 en reacciones de hidrocraqueo, entre las

cuales, se destaca el estudio desarrollado por Byambajav *et al.* [31]. Ellos estudiaron el craqueo de asfaltenos con catalizadores metálicos como Fe y Ni sobre SBA-15. Estas investigaciones reportaron que la conversión de asfaltenos y el rendimiento de malteno con catalizadores con 10% Fe incrementa con un aumento en el diámetro de poro hasta los 12 nm generando conversiones de 70 %. También se concluye que la selectividad se debe al carácter hidrogenante del Ni, el cual es superior al del Fe. Posteriormente, Mouli *et al.* [32] investigaron la mejoría en el índice de cetano de un compuesto de gasóleo ligero hidratado (HLGO) por medio de catalizadores Pt soportados en Al-SBA-15. Este catalizador fue eficaz en la saturación y posterior apertura del anillo aromático selectivo de naftenos sin evidenciar craqueos secundarios. Finalmente Seo *et al.* [33] estudiaron reacciones de hidrocraqueo de parafinas en el intervalo de C₂₁-C₃₄, en catalizadores de platino soportado en Al-SBA-15 y en zeolitas tipo B. Los resultados evidenciaron una mayor actividad para el catalizador mesoporoso debido a la alta cantidad de sitios ácidos Brønsted, y al tamaño de poro superior al de la zeolita. El rendimiento más alto se obtuvo hacia parafinas en el rango de C₆-C₉ a 72,8% con una relación Si/Al de 14,5.

A pesar de los avances logrados en este tipo de reacciones, la comprensión de la estructura y propiedades de los catalizadores soportados en SBA-15 modificado es todavía limitada y pocos estudios se han enfocados en la síntesis y evaluación de catalizadores bifuncionales soportados sobre SBA-15 en reacciones de hidrogenación y ruptura catalítica de moléculas voluminosas representativas de crudos pesados. Además, el uso de fases activas convencionales y económicamente asequibles como el Fe se convierte en una ventaja para los procesos de refinación, debido al reemplazo de Ni por Fe en cuanto al carácter hidrogenante y bajo costo [10].

Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es sintetizar y evaluar las propiedades texturales del soporte SBA-15 modificado con n-butanol como agente de expansión micelar. Estos resultados se comparan con la síntesis de la SBA-15 modificados con Hexano en estudios previamente realizados y finalmente se evalúa el efecto

que tiene la incorporación de Al y las fases metálicas FeW al soporte SBA-15 en la actividad y la selectividad catalítica de reacciones de hidrocrqueo del fenentreno. Esta molécula perteneciente a la familia de los naftenicos es elegida como molécula modelo para analizar las funciones hidrogenante y ácida de los catalizadores, debido a que estudios detallados sobre el hidrocrqueo de moléculas con más de 10 átomos de carbono son escasos en la literatura [34, 35].

1 ANÁLISIS PRELIMINAR: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES SBA-15 MODIFICADOS CON N-BUTANOL

1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1.1 Síntesis de los soportes SBA-15 modificados con n-butanol. La síntesis del material SBA-15 se realizó usando n-butanol (BuOH) como posible agente de expansión micelar bajo condiciones ácidas. Este co-solvente orgánico fue elegido por aumentar el diámetro de poro y en consecuencia aumentar el volumen de poro en procedimientos ejecutados con la sílice mesoporosa SBA-16, permitiendo la difusión de moléculas con elevado peso molecular [12-15].

El copolímero tribloque pluronic P123 ($M_{av} = 5800, EO_{20} PO_{70} EO_{20}$, Aldrich) se utilizó como agente director de estructura (SDA) [36] y tetraetilortosilicato (TEOS) como la fuente de sílice. La relación molar nominal de los productos químicos utilizados para la síntesis del soporte SBA-15 se escogió de acuerdo al procedimiento descrito por Zhao *et al* [5], y también basado en estudios previos [10, 37]. Las relaciones molares de los reactivos utilizados para la síntesis de SBA-15 fueron: 1 TEOS/ 0,0168 P123/ x BuOH / 4,42 HCl/ 186 H₂O, donde x es la composición molar de n-butanol. Los soportes se nombran BuOH-SBA(Y), donde la abreviatura BuOH indica que el soporte SBA-15 tuvo una adición de n-butanol en su síntesis, y la letra Y indica la relación molar BuOH/P123, la cual se ajustó a los valores 0,0; 0,15; 0,5; 0,75; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0 y 3,0.

1.1.2 Adsorción-desorción de N₂. Las propiedades texturales como área específica BET, volumen y diámetro de poro de los soportes BuOH-SBA(Y) se calcularon con base en las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K utilizando un analizador 3 Flex de Micromeritics.

Previo al análisis, el sólido se desgasificó en vacío durante 12 h a 140°C. El método Brunauer–Emmett–Teller (BET) se utilizó para calcular el área de superficie específica, y el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para determinar el diámetro y el volumen de poro.

1.1.3 Difracción de rayos X (DRX). Los soportes BuOH-SBA(γ) fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X de bajo ángulo, para tal efecto se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Para esta técnica se utilizó una radiación CuK α la cual genera una longitud de onda (λ) de 0,1542 nm para un rango de medición de 0,5 – 8° de 2 θ . Las respectivas difracciones se registraron en un detector Lineal LynxEye.

1.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analizaron los BuOH-SBA(γ) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de identificar la forma de las partículas de sílice y su cambio con respecto a la variación de la adición de BuOH. El equipo utilizado para tal fin fue el Quanta 650 FEG de FEI company.

1.2 RESULTADOS

1.2.1 Adsorción-desorción de N₂. La constante C del método BET y las características texturales de los soportes BuOH-SBA(γ) se muestran en la Tabla 1.

Se observa que los soportes sintetizados no presentan cambios significativos en el área específica BET, lo cual indica que la adición de n-butanol a diferentes relaciones molares no afectó de manera significativa el área específica de los soportes tipo SBA-15.

Tabla 1. Características texturales de los soportes BuOH-SBA(*Y*)

Soporte	Área BET [m ² ·g ⁻¹]	Volumen de poro [cm ³ ·g ⁻¹]	Diámetro de Poro [Å]	Parámetro C (Constante BET)
BuOH-SBA(0,0)	803	1,21	60	48
BuOH-SBA(0,15)	816	1,22	56	35
BuOH-SBA(0,5)	803	1,09	54	35
BuOH-SBA(0,75)	773	1,17	60	40
BuOH-SBA(1,0)	752	1,09	58	44
BuOH-SBA(1,2)	795	0,89	45	37
BuOH-SBA(1,5)	744	0,87	47	40
BuOH-SBA(1,7)	737	0,61	34	43
BuOH-SBA(2,0)	789	0,62	31	33
BuOH-SBA(3,0)	788	0,64	32	36

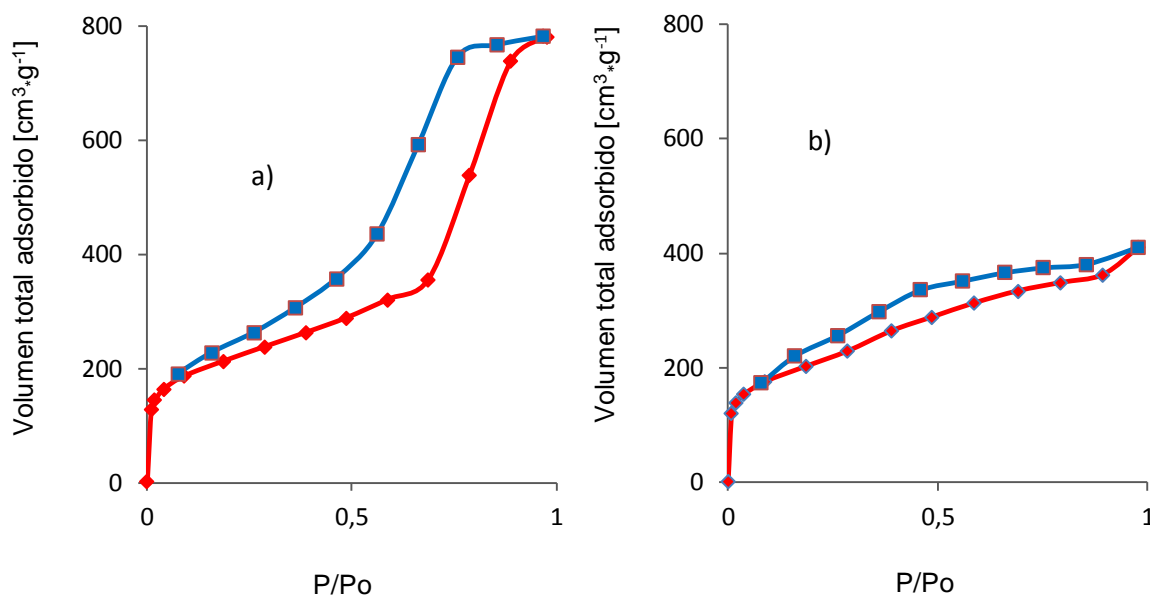
Los valores de diámetro y volumen de poro del soporte BuOH-SBA(0,0) hasta el soporte BuOH-SBA(1,0) permanecieron prácticamente. Por el contrario, en los soportes BuOH-SBA(1,2) hasta BuOH-SBA(3,0), se observa una disminución en el diámetro y volumen de poro.

Los valores de la constante C de la ecuación BET de los soportes BuOH-SBA(*Y*), presentan valores entre 30 y 50, esto indica que el método BET es fiable, porque este método no es conveniente cuando el valor de la constante C está por encima de 300, o es un número negativo, pues esto indica presencia de microporos, y por lo tanto no puede ser resuelto por el método BET [38-40].

Las isothermas de adsorción-desorción de los soportes BuOH-SBA(0,0) y BuOH-SBA(3,0) se muestran en la Figura 1, las isothermas de todas las relaciones sintetizadas se encuentran en el Anexo A. El volumen adsorbido registrado por los soportes BuOH-SBA(0,0) hasta BuOH-SBA(1,0) es prácticamente constante, sin embargo, en los soportes BuOH-SBA(1,2) hasta BuOH-SBA(3,0) el volumen adsorbido disminuye.

Se observa que las isothermas de adsorción-desorción de los soportes BuOH-SBA(γ), son de tipo IV. El lazo de histéresis que presentan los soportes BuOH-SBA(0,0) hasta BuOH-SBA(1,2) son H₁, el cual se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente paralelas conforme a la clasificación realizada por la IUPAC [41] e indicando que es un material mesoporoso de partículas esféricas aglomeradas en distribuciones de poro angostas, y geometría uniforme [7]. Sin embargo, los soportes BuOH-SBA(1,5) hasta BuOH-SBA(3,0), el lazo de histéresis es del tipo H₄, el cual no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación, este ciclo es característico de poros estrechos en forma de rendija [42].

Figura 1. Isothermas de los soportes: a) BuOH-SBA(0,0) y b) BuOH-SBA(3,0)

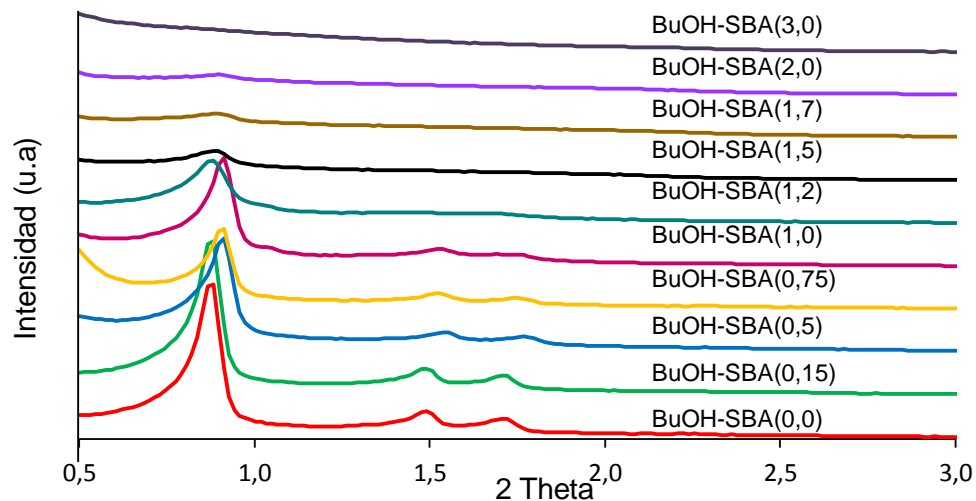


Isothermas de soportes SBA-15 modificados con n-butanol: a) BuOH-SBA(0,0) y b) BuOH-SBA(3,0). Adsorción (-), Desorción (-)

1.2.2 Difracción de rayos X (DRX). En la Figura 2, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los soportes BuOH-SBA(Y). En el Anexo B también se muestran los patrones de difracción de rayos X de manera individual para cada soporte sintetizado.

En la Figura 2 se puede observar que para los soportes BuOH-SBA(0,0) hasta BuOH-SBA(0,75) es posible identificar los 3 picos característicos que debería presentar el material SBA-15 puro indexables a los planos (100), (110) y (200) en los valores de 2 Theta $0,91^\circ$; $1,57^\circ$ y $1,80^\circ$ respectivamente, representativos de una estructura de simetría hexagonal 2-D con grupo espacial $P6mm$ [4]. Estos resultados indican que a relaciones de BuOH/P123 inferiores a 0,75 se mantiene una estructura característica del material SBA-15.

Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los materiales BuOH-SBA (Y).



Al observar el soporte BuOH-SBA(1,0) en comparación con la difracción representativa del material SBA-15, se identifica la presencia de un pico adicional para un ángulo 2 theta igual a $1,049^\circ$. Estudiando los planos cristalográficos que

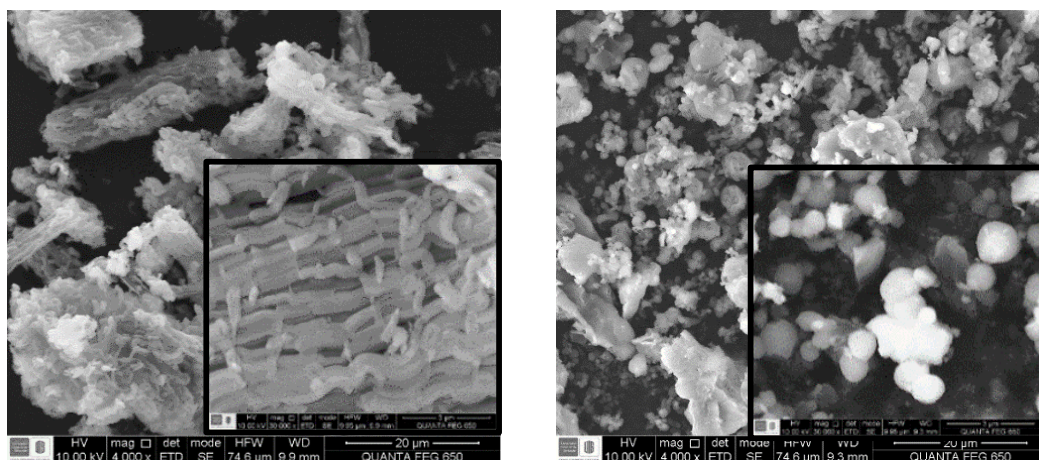
generan difracción en una estructura hexagonal con simetría $p6mm$ se confirma que el nuevo pico evidenciado no es característico a este tipo de estructura, debido a que su ángulo no predice una difracción por medio de la ley de Bragg. En el Anexo C, se muestran la forma de indexar patrones de cristales hexagonales y cúbicos.

Estudios realizados anteriormente por Kim *et al* [43], Sun *et al* [44] y Kleitz *et al* [45], reportan difracciones similares a las presentadas por el soporte BuOH-SBA(1,0) e indexan los picos a una estructura cubica 3-D con grupo espacial $Ia\bar{3}d$. Este tipo de estructura presenta una distribución de planos característicos a unos ángulos determinados. Por lo tanto, la difracción presentada para la relación BuOH-SBA(1,0), puede ser caracterizada como una estructura cubica, con picos en los ángulos 2θ : 0.91° , 1.05° , 1.54° y 1.69° los cuales podrían ser indexados en los planos (211), (220), (400) y (420), respectivamente. Sin embargo, es necesario la presencia de otro tipo de caracterización como la de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para confirmar la presencia de la estructura cúbica.

Para los soportes BuOH-SBA(1,5), BuOH-SBA(1,7) y BuOH-SBA(2,0), se observa la presencia del pico indexado al plano (211), con una intensidad cada vez más baja y pérdida total de los planos (220), (400) y (420). No se evidencia la presencia de ningún pico para el soporte BuOH-SBA(3,0); por consiguiente, se puede afirmar que corresponde a una estructura típica de materiales amorfos y de baja cristalinidad.

1.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los soportes BuOH-SBA(0,0) y BuOH-SBA(1,0). Las imágenes SEM de los soportes BuOH-SBA(1,5), BuOH-SBA(2,0) y BuOH-SBA(3,0) se encuentran en el Anexo D. En la Figura 3-a se puede observar que el soporte sin butanol BuOH-SBA(0,0), presenta una forma ordenada de conductos, lo que corrobora los datos de DRX, los cuales muestran los picos correspondientes a una estructura de simetría 2-D hexagonal $P6mm$ [4, 5].

Figura 3. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



a) *Imágenes SEM de los soportes: a) BuOH-SBA(0,0), b) BuOH-SBA(1,0)*

En el soporte BuOH-SBA(1,0) (Figura 3-b) se evidencia el cambio de la estructura 2-D hexagonal presentada en el soporte BuOH-SBA(0,0), por esferas 3-D. Las imágenes SEM de los soportes BuOH-SBA(1,5), BuOH-SBA(2,0) y BuOH-SBA(3,0) evidencian esferas 3-D al igual que en la relación 1,0, sin embargo, conforme aumenta la cantidad de butanol se puede observar una disminución en la cantidad de las esferas y un aumento de estructura amorfa.

1.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos mediante fisisorción de N₂, muestran que para los soportes BuOH-SBA(0,0) hasta BuOH-SBA(0,75) la cantidad de butanol no afecta de manera significativa las propiedades texturales. Por otro lado, los patrones de DRX de los soportes anteriormente mencionados, muestran que son característicos del soporte SBA-15 puro, presentando una estructura ordenada como la observada en la Figura 3-a de SEM, por lo tanto, se asume que siguen presentando la estructura hexagonal 2-D con simetría *P6mm*.

Para los soportes BuOH-SBA(1,0) y BuOH-SBA(1,2) los datos obtenidos por fisisorción de N₂ muestran una disminución en el volumen y el diámetro de poro. Al observar los resultados de estas mismas relaciones mediante DRX y SEM, se puede determinar que hay un cambio en la estructura del material, debido a que los resultados presentados por DRX muestran la presencia de picos diferentes a los característicos del soporte SBA-15, esto puede ser atribuido a un posible cambio de estructura de hexagonal 2-D a cúbica 3-D con simetría $Ia\bar{3}d$ [43, 44]. Las imágenes obtenidas por SEM muestran que para el soporte BuOH-SBA(1,0) se observan esferas 3-D. Por lo tanto, la disminución en el volumen y el diámetro de poro de estas relaciones molares puede ser debido al posible cambio de estructura que sufrió el material SBA-15 mediante la adición de BuOH.

Este posible cambio evidenciado en la morfología es debido a que el butanol actúa como un agente co-tensoactivo en la síntesis del SBA-15, por lo tanto, estas moléculas se distribuyen entre las moléculas del tensioactivo (P123) ocasionando cambios geométricos en la estructura de la micela, los cuales son regidos por el balance hidrofóbico-hidrofílico determinado por el parámetro crítico de empaquetamiento (Pce) de la molécula [46] Este parámetro está representado por la Ecuación 1 depende del área óptima de la cabeza polar a_0 , el volumen ocupado por las colas hidrofóbicas v y la longitud máxima efectiva de las mismas, llamada longitud crítica l_c . Por lo tanto, el aumento en la cantidad de butanol, genera un aumento en el área total de las cadenas hidrofílicas. Esta modificación en el área polar de las micelas, genera un cambio en la curvatura de la parte hidrofóbica y por lo tanto la morfología final de las micelas se ven afectadas de manera directa [43].

$$Pce = \frac{v}{a_0 * l_c} \quad (1)$$

El valor de Pce necesario para formar las micelas cilíndricas hexagonales características a la SBA-15 se encuentra en un rango de $1/3 < Pce < 1/2$ [43]. Para

los soportes BuOH-SBA(Y) con el valor de $Y \leq 0,75$, se evidencia que la estructura hexagonal se mantiene sin modificación, indicando que el parámetro P_{ce} se encuentra en el rango del SBA-15. Esto es corroborado con los patrones DRX y las imágenes SEM para esta relación. A medida que aumenta la cantidad de butanol, BuOH-SBA(Y), con valores de Y en el rango de $0,75 < Y < 1,5$ el balance hidrofóbico-hidrofílico se modifica, debido a que aumenta la proporción de las cadenas hidrofílicas por lo tanto el parámetro crítico de empaquetamiento aumenta generando una transición de estructura hexagonal a estructura cubica. Esta estructura es evidenciada por los materiales MCM-48, los cuales son sintetizados con el tensoactivo F127, el cual posee una mayor cantidad de cadenas hidrofílicas que hidrofóbicas [47]. Para soportes BuOH-SBA(Y) con valores de $Y > 1,5$, el material presenta un colapso de la estructura y por lo tanto pierde su cristalinidad cubica hasta deformarse.

Debido a los resultados presentados por los soportes SBA-15 modificados con n-butanol, como los observados en los numerales 1.2.1, 1.2.2 y 1.2.3, se decidió no usarlos como soportes de catalizadores, debido a que no se logró el aumento de diámetro y volumen de poro.

2 CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES TIPO FeW/Al-SBA-15 MODIFICADOS CON HEXANO

Se resolvió evaluar catalizadores soportados sobre SBA-15 que presentan el volumen y el diámetro de poro expandido, en este caso, por la adición de hexano como agente de expansión micelar como se determinó en estudios previos [10, 37]

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.1 Preparación de los catalizadores. Los soportes utilizados fueron SBA-15 realizados mediante el procedimiento de preparación reportado por Zhao *et al* [5] y modificados con hexano como agente de expansión micelar. Estos catalizadores fueron reportados previamente en una investigación realizada en el CICAT [37]. Estas modificaciones se realizaron con una relación másica de hexano/P123 de 3,5. Posteriormente se incorporó Al variando la relación molar Si/Al (10, 25 y 40) para obtener una acidez superior a la que presenta el material SBA-15 convencional [48] por medio de un método de grafeo post-síntesis. Los soportes grafeados se secaron en flujo de aire (100 ml/min) a 120°C por 2 h.

Sobre estos soportes se impregnaron los metales Fe y W, posteriormente se calcinó el material formando las fases metálicas Fe₂O₃ (3% p/p) y WO₃ (15% p/p). Las sales precursoras de los metales impregnados son metatungstato de amonio hidratado ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·XH₂O Sigma, 99%) y nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O Sigma 98%). Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva usando un 30% de exceso del volumen de la solución utilizada para impregnar con respecto al volumen de poro de cada material. Después de cada impregnación los sólidos se sacaron a 120°C por 12 h y luego se calcinaron a 500°C por 4 h bajo flujo de aire seco de (100 mL/min).

Los catalizadores se nombraron como FeW/Al-H-SBA(x), donde x indica la relación Si/Al, y la letra H, muestra que el soporte SBA-15 del catalizador en su síntesis tuvo adición de hexano como agente de expansión micelar con una relación molar fija de Hexano/P123 de 3,5. Los catalizadores realizados son FeW/Al-H-SBA(10), FeW/Al-H-SBA(25) y FeW/Al-H-SBA(40)

Para efectos de comparación, también se evaluaron el catalizador comercial NiMo/ γ Al₂O₃, el soporte H-SBA y el soporte Al-H-SBA(25).

2.1.2 Adsorción-desorción de N₂. Las propiedades texturales como área específica BET, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los catalizadores FeW/Al-H-SBA(x) se determinaron mediante el procedimiento descrito en la sección 1.2.1.

2.1.3 Resonancia magnética nuclear de Al (RMN). Se analizaron los 3 soportes grafeados realizados Al-H-SBA(x) mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN), con el fin de identificar la coordinación del Al en la estructura del soporte. El equipo utilizado para tal fin fue el Bruker Avance III Ultrashield con 400 MHz de frecuencia. La sonda utilizada para el análisis es PH MAS VTN 400 SB BL4 N-P/H.

2.1.4 Distribución de afinidad de protones (PAD). Las características ácidas de los soportes y catalizadores preparados se determinaron mediante titulaciones potenciométricas llevadas a cabo en un titulador automático (TitroLine 7000 SI ANALYTICS). El consumo de protones fue establecido mediante los registros de pH y volumen acumulados de titulante, mediante el procedimiento definido por Contescu *et. al* [49] y también en un trabajo previo realizado en CICAT por Acevedo [41].

El análisis de los datos obtenidos por medio de las curvas PAD, se realizó con base a la distribución de los cinco tipos de configuración de grupos OH (Anexo E) planteadas para Al₂O₃ propuestos por Knözinger *et al* [50] y también mediante la distribución de grupos presentados en la superficie de la sílice (SiO₂) reportados en estudios anteriores [51, 52], los cuales son Silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y Siloxano ($\equiv\text{Si}$)₂-O de naturaleza ácida débil ubicados a un pH de 6 y 8 respectivamente [52]. Otros estudios han reportado la presencia de picos a pH>9 correspondiente a un grupo mixto de Silanol y Siloxano, originados por la interacción sinérgica de estos dos grupos [53]. Estos grupos se cuantificaron por medio de una descomposición de los picos obtenidos a partir de curvas de consumo de protones utilizando del software *Originpro 8,5*. Los sitios ácidos [mmol H⁺·g⁻¹ catalizador] presentes en el material son determinados por el área bajo la curva de los PAD's.

2.1.5 Evaluación catalítica. Antes de la reacción, el catalizador (1 g) se secó con flujo de N₂ a 100mL/min y luego se activó *ex-situ* con una mezcla de H₂S/H₂ (15/85 %v/v) a un flujo de 100mL/min, y una temperatura de 400 °C que se mantuvo durante 4 h.

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor *batch* de 570 cm³. La mezcla líquida utilizada en la reacción ocupó un volumen de 250 cm³ y fue preparada utilizando 4% (p/p) de fenantreno (Sigma-Aldrich 98%), 94% (p/p) heptano (J. T. Baker 99%) como solvente y 2% (p/p) de hexadecano (Sigma-Aldrich 99%), como estándar interno para el análisis de cromatografía.

Se agregó la mezcla líquida al vaso del reactor y posterior a eso, se agregó el catalizador presulfurado, luego, el reactor se selló herméticamente, el montaje de la reacción se puede observar en el Anexo L. Se aumentó la temperatura a 350 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, y agitación de 750 rpm. Una vez la temperatura llegó a 350 °C, se presionó el sistema con H₂ a 2,2 MPa, obteniendo una presión total de 10,3 MPa. En estas condiciones de presión y temperatura se

tomó la primera muestra líquida, correspondiente al tiempo cero de reacción. Las siguientes muestras líquidas fueron tomadas cada 15 min durante la primera hora, 30 min durante la segunda hora y 60 min durante la tercera y cuarta hora. Los volúmenes de muestras y purgas fueron medidos en cada toma de muestra.

Se realizó una reacción a $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 10,3 \text{ MPa}$ con el soporte Al-H-SBA(25) sin fases metálicas para determinar el efecto del soporte. En las primeras muestras tomadas, se verificó la ausencia de productos de reacción, lo que indica que el fenantreno no presenta craqueo térmico a esas, sin embargo, luego de la primera media hora de reacción se detectó la presencia de productos mediante cromatografía de masas aunque en cantidades muy pequeñas.

Se verificó teóricamente la ausencia de limitaciones difusionales a las condiciones de trabajo anteriormente mencionadas (Anexo F), mediante el cálculo del módulo de Thiele (φ) y el factor de efectividad generalizado (η), los cuales deben ser $\varphi \leq 1$ y $\eta > 0,95$, para que no ocurran limitaciones difusionales [54, 55].

Los productos obtenidos en cada tiempo de reacción, fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890, el cual cuenta con un detector FID y una columna HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5 μm). Se identificaron los productos mediante comparación de los tiempos de retención por GC-MS, en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 Plus con una columna HP-5MS (30m x 0,25mm x 0,25 μm), acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975. Los compuestos se identificaron mediante la comparación de los espectros de masas con los reportados por las bases de datos W.8, AMHS y Flavor 2.

2.1.6 Expresión de resultados

- **Actividad del catalizador.** Según lo reportado por Korre *et al.* [56], la reacción de hidrocraqueo de fenantreno a 350°C y 19 MPa presenta una cinética de

primer orden. Por tal razón, se asumió que las reacciones realizadas se ajustan a una ley de velocidad de pseudo-primer orden [56] mediante la ecuación 2. Sin embargo, debido a las purgas y a la extracción de muestras, se agregó una corrección por volumen usada por Gevert *et al* [57] como se observa en la ecuación 3. Se calcularon las constantes cinéticas iniciales K_{FEN} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] para expresar la actividad catalítica de las reacciones realizadas, a partir de los datos iniciales de conversión del fenantreno ($t= 0$ min hasta $t= 60$ min).

$$-\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = k_{FEN} * W * f(t/v) \quad (2)$$

$$f(t/v) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{t_i - t_{i-1}}{V_{i-1}} \right) \quad (3)$$

Dónde: C_0 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] es la concentración de fenantreno en $t=0$; C_i [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] la concentración en cada tiempo de extracción; k_{FEN} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] la constante cinética; W [g], masa del catalizador; $t_i - t_{i-1}$ [min] es la diferencia de un tiempo de extracción (t_i) con respecto al tiempo de extracción inmediatamente anterior (t_{i-1}); V_{i-1} [cm^3] el volumen de solución restante una vez extraída la muestra.

- **Selectividad.** La selectividad hacia los productos más abundantes (trans-estilbeno, 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno y 9,10-dihidrofenantreno, perhidrofenantreno) se definió mediante la Ecuación 4.

$$\text{Selectividad} = \frac{C_{prod_i}}{C_{Fen_0} - C_{Fen_i}} \quad (4)$$

Donde: C_{prod_i} representa las moles de un producto a una conversión determinada, C_{Fen_0} es la concentración de fenantreno inicial y C_{Fen_i} es la concentración de fenantreno a una conversión determinada. La comparación de la selectividad de los catalizadores hacia un producto determinado se hizo a una misma conversión (Isoconversión 18%).

2.2 RESULTADOS

2.2.1 Adsorción-desorción de N₂. Las características texturales al igual que la constante C de los catalizadores, FeW/Al-H-SBA(10), FeW/Al-H-SBA(25) y FeW/Al-H-SBA(40) y de los soportes SBA-15 y H-SBA se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características texturales y constante C de los catalizadores preparados.

Soporte-Catalizador	Área BET [m ² ·g ⁻¹]	Volumen de poro [cm ³ ·g ⁻¹]	Diámetro de Poro [Å]	Parámetro C (Constante BET)
SBA-15	803	1,21	60	48
H-SBA	533	1,73	97	154
FeW/Al-H-SBA(10)	276	0,97	91	143
FeW/Al-H-SBA(25)	359	1,19	94	166
FeW/Al-H-SBA(40)	366	1,20	91	103

Entre los catalizadores FeW/Al-H-SBA(10), FeW/Al-H-SBA(25) y FeW/Al-H-SBA(40) se observa que al aumentar la cantidad de Al grafeado, se presenta una disminución del área y del volumen de poro. Esto indica que a medida que disminuye la relación Si/Al, hay una disminución del área y del volumen de poro.

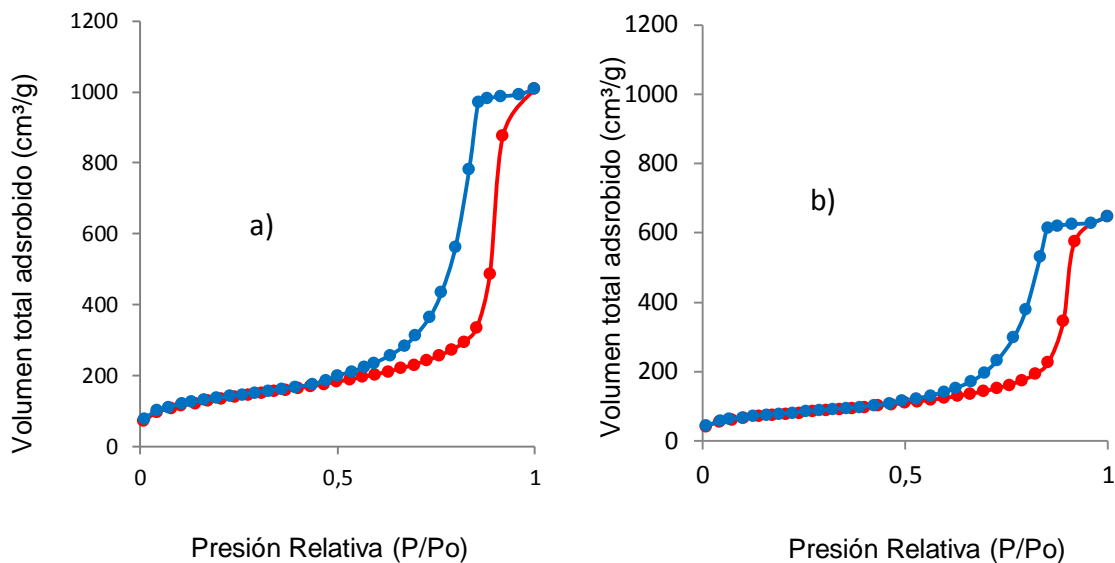
El soporte H-SBA y los catalizadores FeW/Al-H-SBA(10), FeW/Al-H-SBA(25) y FeW/Al-H-SBA(40) presentaron leves diferencias en el diámetro de poro, por tanto se asume que el diámetro de poro no varía con la incorporación de Al ni con la adición de metales. Sin embargo, si se comparan los catalizadores anteriormente mencionados con el soporte SBA-15, se puede observar que existen diferencias en el diámetro de poro, confirmando el efecto del hexano como agente de expansión micelar analizado en estudios anteriores [10, 37].

Los valores de la constante C que presenta el método BET realizado a los catalizadores analizados indican que el área específica mediante la utilización del método BET es fiable, de acuerdo a lo explicado en la sección 1.2.1.

Las isothermas de fisisorción de N₂ del soporte H-SBA y del catalizador FeW/Al-H-SBA(10) se muestran en la Figura 4. Las isothermas de los soportes, y de todos los catalizadores sintetizados se muestran en el Anexo G. Se observa que el soporte H-SBA (Figura 4-a) presenta mayor volumen adsorbido comparado con el catalizador FeW/Al-H-SBA(10) (Figura 4-b), lo que indica, que a medida que aumenta la cantidad de Al incorporado, disminuye el volumen adsorbido, es por esto que el soporte H-SBA presenta la mayor cantidad de volumen adsorbido, seguido del catalizador FeW/Al-H-SBA(40), FeW/Al-H-SBA(25) y el que presenta la menor cantidad de volumen adsorbido es el catalizador FeW/Al-H-SBA(10).

El soporte H-SBA presenta mayor cantidad de volumen adsorbido comparado con el soporte SBA-15, lo cual indica que el volumen adsorbido aumenta con la adición de hexano al soporte.

Figura 4. Isotermas del soporte a) H-SBA y de catalizador b) FeW/Al-H-SBA(10)



Isotermas de Adsorción (-) Desorción (-) de N₂ de los catalizadores: a) soporte H-SBA y b) Catalizador FeW/Al-H-SBA(10)

Las isotermas de los soportes y de los catalizadores sintetizados (Figura 4 y Anexo G) son de tipo IV y el lazo de histéresis que presentan son H₁, el cual se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas conforme a la clasificación realizada por la IUPAC [41] e indicando que es un material mesoporoso de partículas esféricas aglomeradas, con distribuciones de poro angostas, y geometría uniforme [7, 42].

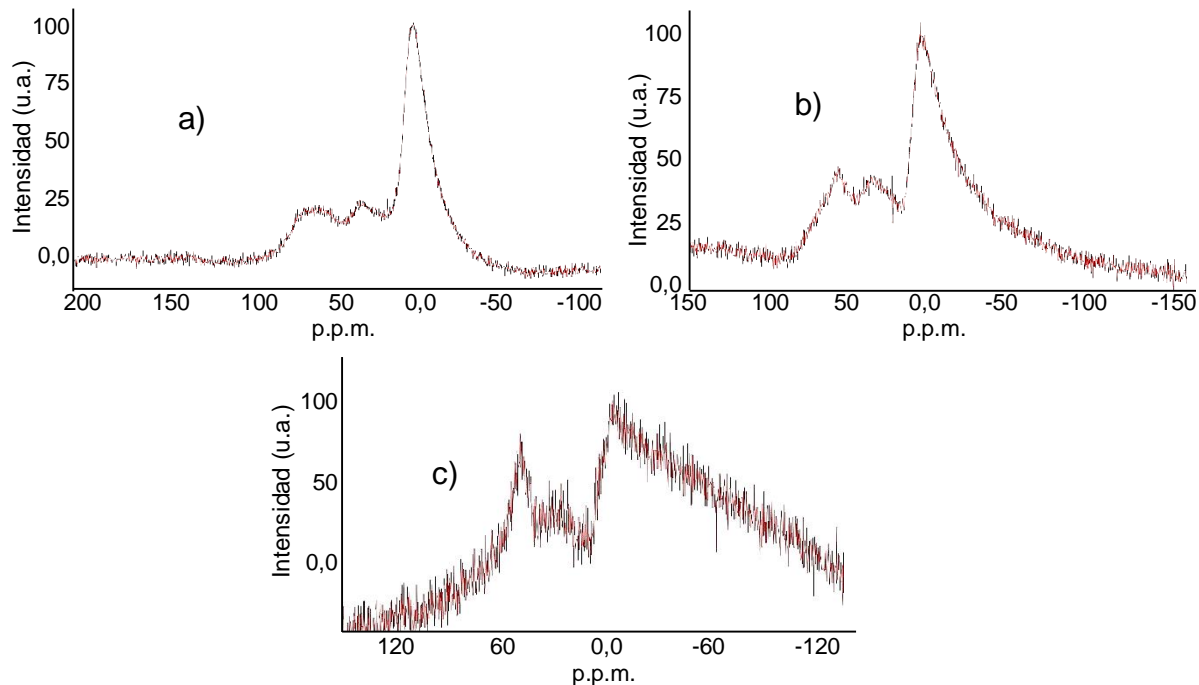
2.2.2 Resonancia magnética nuclear de Al (RMN). Los espectros ²⁷Al MAS RMN de los soportes Al-H-SBA(x) se muestran en la Figura 5, y la cuantificación del área bajo la curva de cada una de las intensidades encontradas de los soporte grafeados se encuentra en la Tabla 3. En la Figura 5 e evidencia la presencia de tres señales para todos los soportes, las cuales dependen del número de coordinación que posee el Al en la estructura del material.

La intensidad de la resonancia a 54 ppm se atribuye al Al con una coordinación tetraédrica incorporado en las paredes mesoporosas del material (Al estructural), el cual es precursor de sitios ácidos tipo Brønsted. Al observar la Tabla 3, se evidencia que el soporte que presenta mayores valores de área bajo la curva para esta intensidad es el soporte Al-H-SBA(10), por lo tanto, sería el soporte con mayor cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted y por tanto acidez global más fuerte, seguido del soporte Al-H-SBA(25) con acidez global moderada y finalmente el soporte con menor cantidad de aluminio, es decir el Al-H-SBA(40) con acidez global más débil .

Posteriormente la intensidad registrada a una resonancia de 0 ppm es asignado a una coordinación octaédrica del Al (Al extra-estructural) precursora de sitios ácidos tipo Lewis, la cual es una acidez más débil que la Brønsted. Finalmente se evidencia una intensidad a una resonancia entre 25 y 30 ppm, el cual puede ser asignado a Al pentacoordinado [58]. Este tipo de coordinación está relacionada con especies de Al tetraédricos, los cuales, varios autores han señalado que puede relacionarse con una fuerte desaluminización que presenta el Al al ser extraído de la estructura del material por acción del vapor de agua presentado en la calcinación a temperaturas superiores a 400°C, por tanto lo tanto, este Al se encuentra de manera extra-estructural y tienen una coordinación pentaedra con sus átomos vecinos [58, 59].

Comparando los espectros de los soportes Al-H-SBA-15 (10), Al-H-SBA-15 (25) y Al-H-SBA-15 (40), se observa que la incorporación de Al por medio del grafeo evidencia una formación mayoritaria de Al en coordinación octaédrica, comparado con las especies tetraédricas y pentaédricas, demostrando que el Al se encuentra en mayor medida como especie impregnada a la superficie y sólo una pequeña fracción de Al se incorporó en la red de sílice.

Figura 5. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Al de los soportes grafeados.



Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Al de los soportes: a) Al-H-SBA(10), b) Al-H-SBA(25) y c) Al-H-SBA(40)

Tabla 3. Cuantificación de las intensidades de RMN.

Soportes grafeados	Area bajo la curva de las coordinaciones presentadas por el aluminio en los soportes		
	Tetraédrico (*10 ⁶)	Octaédrico (*10 ⁶)	Pentaédrico (*10 ⁶)
Al-H-SBA(10)	21	91	10
Al-H-SBA(25)	19	176	5
Al-H-SBA(40)	8	31	4

2.2.3 Distribución de afinidad de protones (PAD). En la Tabla 4 se presentan los tipos de grupos OH para todos los soportes grafeados Al-H-SBA(x) y los catalizadores sintetizados FeW/Al-H-SBA(x). En la Figura 6 se muestran las curvas de PAD de los soportes grafeados Al-H-SBA(x) (Figura 6-a) y las curvas de PAD de los catalizadores sintetizados FeW/Al-H-SBA(x) (Figura 6-b). En la Tabla 4 Se observa que la incorporación de Al a la estructura mesoporosa genera la presencia de los grupos característicos de la alúmina, exceptuando los grupos IB y IIB los cuales están fuera del rango de pH utilizado en la caracterización.

Los soportes grafeados y catalizadores sintetizados registran la presencia de un sitio OH tipo III correspondiente a un grupo de acidez fuerte con respecto a la alúmina. También se registran los dos grupos representativos de la sílice correspondientes a Silanol y Siloxano, sin embargo, este último grupo no lo presenta el catalizador FeW/Al-H-SBA(40). Todos los catalizadores registran la presencia de un grupo mixto generado por interacciones de los grupos Silanol y Siloxano [51, 53], sin embargo, en los soportes Al-H-SBA(25) y Al-H-SBA(40) no se evidenció la presencia de grupos mixtos.

Tabla 4. Tipos de grupos OH para los soportes grafeados y los catalizadores sintetizados

Muestra	Tipos de sitios [mmol H ⁺ ·g ⁻¹ sólido] (*pH)			
	III	Silanol	Siloxano	Mixto
Al-H-SBA(10)	0,53 (3,07)	1,15 (5,99)	1,18 (8,55)	0,17 (9,96)
FeW/Al-H-SBA(10)	0,53 (3,08)	0,13 (6,23)	0,74 (8,43)	0,006 (9,99)
Al-H-SBA(25)	1,18 (3,05)	8,75 (5,93)	3,79 (8,41)	
FeW/Al-H-SBA(25)	0,64 (3,02)	0,48 (6,03)	1,06 (8,21)	0,072 (9,83)
Al-H-SBA(40)	2,41 (3,14)	8,83 (5,66)	31,23 (8,82)	
FeW/Al-H-SBA(40)	0,83 (3,02)	1,67 (6,15)		1,727 (9,37)

**Indica el pH en el cual fue encontrado el pico para su cuantificación*

Con base en el análisis de cada soporte y a la cuantificación de cada pico, se puede observar que al aumentar la cantidad de Al en la estructura se evidencia una disminución en todos los sitios OH. El soporte Al-H-SBA(40) registra la mayor cuantificación para los grupos III.

La adición de la fase FeW a los soportes Al-H-SBA(10), Al-H-SBA (25) y Al-H-SBA(40) afectó de manera diferente la distribución de acidez. Para el catalizador FeW/Al-H-SBA(10), se puede observar que con la adición de metales se conservaron los grupos evidenciados en el soporte Al-H-SBA(10), sin embargo, hubo una disminución en la cuantificación de los grupos, indicando una mayor disminución hacia los grupos mixtos; estos grupos se registraron para valores de pH muy similares, lo cual puede confirmar que la coordinación estructural de los elementos se mantuvo constante.

Para el catalizador FeW/Al-H-SBA(25), se observó una disminución en todos los sitios OH a comparación a los registrados para el soporte Al-H-SBA(25), confirmando una vez más, la no preferencia de los metales a un sitio específico; adicionalmente, con la adición de metales al soporte Al-H-SBA-15 (25) se generó un desplazamiento de los picos Silanol y Siloxano a valores más básicos favoreciendo la formación de sitios mixtos. Finalmente, para el catalizador FeW/Al-H-SBA-15 (40), observar la desaparición del sitio Siloxano, lo cual sugiere una preferencia de los metales a depositarse en estos sitios, además, se aprecia una disminución de los grupos III, Silanol y la creación de sitios mixtos.

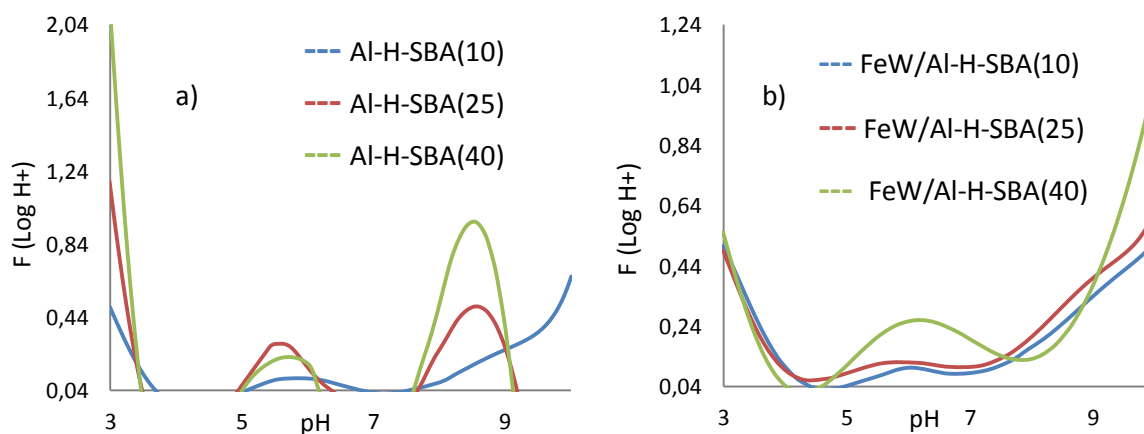
Analizando todos los catalizadores se evidencia que presentan una distribución de acidez variada, debido a la presencia de grupos de acidez de carácter fuerte registrados en valores de pH ácidos (grupo III), grupos de acidez moderada (grupos silanol y siloxano) y finalmente grupos de acidez débil registrados en valores de pH básicos (Grupo Mixto). Con base a lo anterior, se puede observar que entre los catalizadores analizados, el catalizador FeW/Al-H-SBA(10), presenta la

concentración más baja de grupos III, pero analizando la distribución de los otros sitios ácidos, se observa que presenta las más bajas concentraciones para los grupos de acidez moderada y una concentración casi nula para acidez débil, por lo tanto la acidez global predominante en este catalizador es de carácter fuerte.

El catalizador FeW/Al-H-SBA(25) presenta una concentración de grupos III más alta comparada con la presentada por el catalizador FeW/Al-H-SBA(10), sin embargo, se observa que presenta concentraciones más altas para los grupos de acidez moderada y para acidez débil, es por esto que el catalizador FeW/Al-H-SBA(25) presenta una acidez global moderada, y por lo tanto más débil, comparada con la presentada por el catalizador FeW/Al-H-SBA(10).

Con base en lo anterior, se puede deducir que los catalizadores FeW/Al-H-SBA(X), aumentan su acidez con el aumento en la cantidad de Al incorporado, siendo el catalizador más ácido el FeW/Al-H-SBA(10), seguido del FeW/Al-H-SBA(25), y finalmente, el catalizador que presenta una acidez global más débil comparada con los catalizadores anteriormente mencionados es el FeW/Al-H-SBA(40), corroborando lo mostrado en RMN.

Figura 6. Curvas de PAD: a) Soportes grafeados, b) Catalizadores.

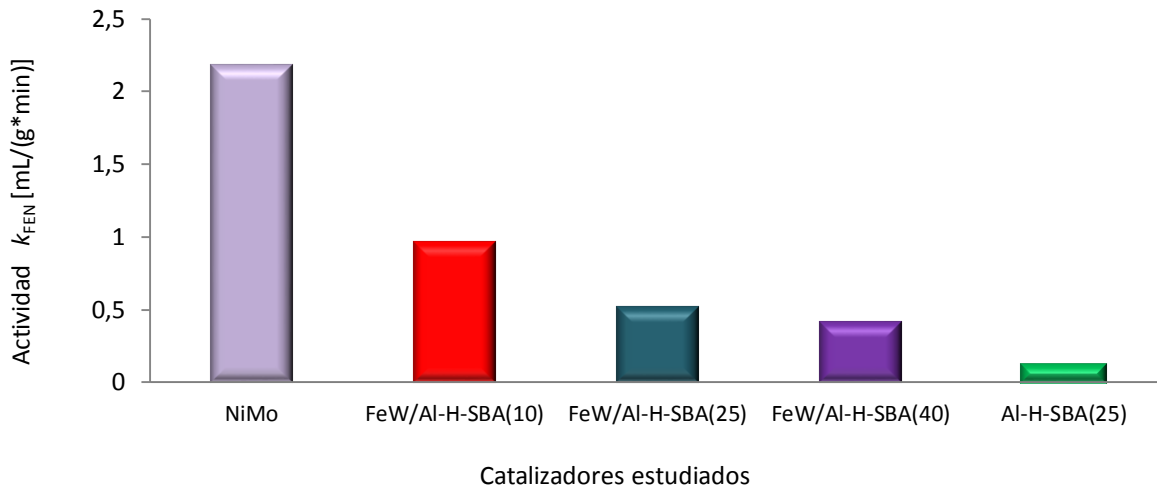


Las curvas de PAD tanto de los soportes como de los catalizadores se pueden observar con más detalle en el Anexo E.

2.2.4 Evaluación catalítica.

- **Actividad catalítica.** Se determinaron las constantes cinéticas iniciales K_{FEN} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] para expresar la actividad catalítica de las reacciones realizadas, a partir de los datos iniciales de conversión de fenantreno ($t= 0$ min hasta $t= 60$ min) acordes a una cinética de primer orden [56], con cada uno de los catalizadores sintetizados en el laboratorio y también con el catalizador comercial $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ como se muestra en la figura 7. La conversión a lo largo de las 4 h de reacción se encuentra en el anexo h.

Figura 7. Actividad de los catalizadores en el hidrogenamiento de fenantreno.



Se observa que de los catalizadores evaluados, el más activo es $\text{NiMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, comparado con los catalizadores sintetizados en el laboratorio. Estos resultados son debido a la alta capacidad hidrogenante de las fases metálicas NiMo [60].

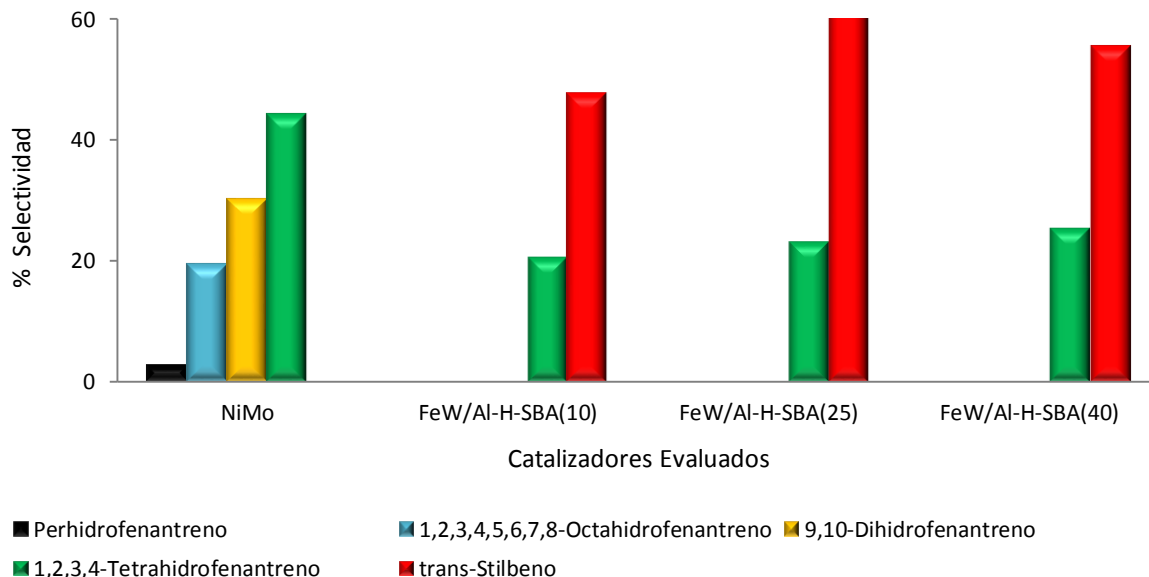
Al comparar el soporte Al-H-SBA(25) con los catalizadores sintetizados se observa que presenta el valor más bajo de actividad, lo cual indica que es necesaria la presencia de fases metálicas sulfuradas para aumentar su carácter hidrogenante y por consiguiente aumentar su actividad.

Comparando la actividad de los catalizadores FeW/Al-H-SBA(x), se observa que el catalizador más activo es el que presenta mayor cantidad de Al (FeW/Al-H-SBA(10)), seguido del catalizador FeW/Al-H-SBA(25) y por último el catalizador que presenta menor cantidad de Al (FeW/Al-H-SBA(40)).

En el Anexo I se muestran los datos de evolución de concentraciones de fenantreno y productos en función del tiempo de reacción para todos los catalizadores evaluados determinados por cromatografía de gases.

- **Selectividad de las reacciones de hidrogenación de fenantreno.** En la Figura 8 se muestra la selectividad de los productos de reacción de los catalizadores evaluados a isoconversión ($x = 18\%$). Se puede observar que los catalizadores, FeW/Al-H-SBA(x), presentan mayor selectividad hacia el compuesto trans-estilbeno. Este producto se clasifica como compuesto de apertura de anillo, el cual es generado por la presencia de sitios ácidos tipo brønsted [61-63]. El otro compuesto presentado es el 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno.

Figura 8. Selectividad de los productos de reacción de los catalizadores evaluados a isoconversión ($x = 18\%$).



El catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ en comparación con los catalizadores sintetizados, no registra el compuesto Trans-estilbeno y por el contrario registra la presencia de compuestos hidrogenados, de los cuales, el más abundante es el 1,2,3,4-Tetrahidrofenantreno, seguido del 9,10-dihidrofenantreno, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahidrofenantreno, y el compuesto de menor abundancia detectado por cromatografía es el perhidrofenantreno. Estos resultados, confirman el fuerte carácter hidrogenante de la fase sulfurada NiMo, al igual que lo reporta Lemberon *et al* [64].

Mediante espectrometría de masas (GC-MS) se observaron más productos de reacción a los identificados por cromatografía de gases entre los cuales se reveló la presencia de productos de craqueo como m-xileno, p-xileno, etiltolueno, 1,2,4-Trimetilbenceno, trans-decahidronaftaleno, 1,3-dimetil-2-etilbenceno, fenilciclohexano, bifenilo, entre otros (Anexo J), sin embargo, estos productos presentan concentraciones muy pequeñas comparadas con las obtenidas por

cromatografía de gases, lo que aclararía la pérdida de masa de carbono, la cual fue de $\pm 5\%$ para todas las reacciones realizadas (Anexo K).

2.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 2 se puede observar que las propiedades texturales de los catalizadores FeW/Al-H-SBA(*x*), tales como área específica y volumen de poro, disminuyen a medida que se aumenta la cantidad de Al grafeado. Estos resultados pueden relacionarse con la presencia de Al extra-estructural en coordinación octaédrica, corroborado mediante RMN de Al. Esta especie de Al en coordinación octaédrica aumenta al incrementar la cantidad de Al grafeado, es por esto, que el catalizador que presenta mayores valores de área específica y volumen de poro es el FeW/Al-H-SBA(40), seguido del FeW/Al-H-SBA(25) y finalmente el FeW/Al-H-SBA(10).

Se observa que la actividad catalítica registrada en la Figura 7 está vinculada con la cuantificación de acidez registrada en las Tablas 3 y 4, por lo tanto la presencia de mayor actividad y conversión evidenciada por el catalizador FeW/Al-H-SBA(10), es debida a una acidez global de carácter fuerte registrada en el análisis de RMN y de los PAD. Para menores cantidades de Al grafeadas se observan menores valores de actividad en conformidad con la acidez registrada en los PAD's.

Se puede observar que el carácter hidrogenante de la fase sulfurada FeW no es tan fuerte comparado con el que presenta la fase NiMo. Sin embargo, en términos de selectividad, se evidencia que las fases metálicas FeW soportadas sobre un material mesoporoso de carácter ácido como el Al-H-SBA(*x*), genera compuestos de apertura de anillo como el Trans-Estilbeno observado en la Figura 8; estos resultados concuerdan con lo reportado por Boahene *et al* [10], donde evidenciaron altos valores de actividad en reacciones HDS y HCK con este tipo de fases.

3 CONCLUSIONES

Se determinó que el n-butanol no actúa como agente de expansión micelar debido a que no aumentó el diámetro de poro del soporte SBA-15, por el contrario, actúa como agente co-tensoactivo, modificando la morfología de la estructura.

Se evidenció que a mayor contenido de aluminio grafeado, aumenta la cuantificación de este en coordinación tetraédrica, la cual es precursora de sitios ácidos de tipo Brønsted, este tipo de sitios afectó de manera directa la actividad catalítica, siendo mayor para el catalizador con mayor cantidad de aluminio grafeado y por consiguiente mayor cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted.

El soporte Al-H-SBA(25) presentó la actividad más baja con selectividad hacia el compuesto trans-estilbeno. La incorporación de fases metálicas hidrogenantes para este soporte aumenta su actividad catalítica.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Giustil, L. Crudos Pesados En Colombia. En: El Espectador. Bogotá D.C. 1, Mayo, 2011. sec 6. p.10.

[2] Zhang, X., Guo, Q., Qin, B., Zhang, Z., Ling, F., Sun, W., Li, R. Structural features of binary microporous zeolite composite Y-Beta and its hydrocracking performance, *Catalysis Today*, 149 (2010) 212-217.

[3] Hassan, A., Ahmed, S., Ali, M.A., Hamid, H., Inui, T. A comparison between β - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 59-68.

[4] Stucky, G.D., Chmelka, B.F., Zhao, D., Melosh, N., Huo, Q., Feng, J., Yang, P., Pine, D., Margolese, D., Lukens, W. Block copolymer processing for mesostructured inorganic oxide materials, in, Google Patents, 2003.

[5] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.

[6] Chandra Mouli, K., Soni, K., Dalai, A., Adjaye, J. Effect of pore diameter of Ni-Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil, *Applied Catalysis A: General*, 404 (2011) 21-29.

[7] Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH, *Materials Chemistry and Physics*, 131 (2011) 151-159.

[8] Cao, L., Kruk, M. Facile method to synthesize platelet SBA-15 silica with highly ordered large mesopores, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361 (2011) 472-476.

- [9] Zhang, W.-H., Zhang, L., Xiu, J., Shen, Z., Li, Y., Ying, P., Li, C. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO20PO70EO20, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 179-185.
- [10] Boahene, P.E., Soni, K.K., Dalai, A.K., Adjaye, J. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 402 (2011) 31-40.
- [11] Jana, S.K., Nishida, R., Shindo, K., Kugita, T., Namba, S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68 (2004) 133-142.
- [12] Rüfer, A., Werner, A., Reschetilowski, W. A study on the bifunctional isomerization of n-decane using a superior combination of design of experiments and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science*, 87 (2013) 160-172.
- [13] Almeida, R.K.S., Pires, C.T., Airoidi, C. The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas, *Chemical Engineering Journal*, 203 (2012) 36-42.
- [14] Kleitz, F., Kim, T.-W., Ryoo, R. Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106-Butanol-H2O System, *Langmuir*, 22 (2006) 440-445.
- [15] Stevens, W.J.J., Mertens, M., Mullens, S., Thijs, I., Van Tendeloo, G., Cool, P., Vansant, E.F. Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93 (2006) 119-124.
- [16] Trong On, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C., Kaliaguine, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials, *Applied Catalysis A: General*, 222 (2001) 299-357.

- [17] Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., Deng, F. Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 22-30.
- [18] Koekkoek, A.J.J., van Veen, J.A.R., Gertisen, P.B., Giltay, P., Magusin, P.C.M.M., Hensen, E.J.M. Brønsted acidity of Al/SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 34-43.
- [19] Szczodrowski, K., Prélôt, B., Lantenois, S., Douillard, J.-M., Zajac, J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 84-93.
- [20] Handjani, S., Marceau, E., Blanchard, J., Krafft, J.-M., Che, M., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Wärnå, J., Murzin, D.Y. Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al₂O₃-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 228-236.
- [21] Dragoi, B., Dumitriu, E., Bennici, S., Auroux, A. Acidic and adsorptive properties of Al modified SBA-15 samples, in: P.M. Antoine Gédéon, B. Florence (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2008, pp. 953-956.
- [22] Sharma, R.V., Soni, K.K., Dalai, A.K. Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, *Catalysis Communications*, 29 (2012) 87-91.
- [23] Olivas, A., Zepeda, T.A. Impact of Al and Ti ions on the dispersion and performance of supported NiMo(W)/SBA-15 catalysts in the HDS and HYD reactions, *Catalysis Today*, 143 (2009) 120-125.
- [24] Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J.M., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. 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 (2007) 1130-1140.

- [25] Li, Y., Pan, D., Yu, C., Fan, Y., Bao, X. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15, *Journal of Catalysis*, 286 (2012) 124-136.
- [26] Muthu Kumaran, G., Garg, S. Soni, K. Kumar, M. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities, *Applied Catalysis A: General*, 305 (2006) 123-129.
- [27] Blanchard, Breyse, J. M., Fajerweg, K., Louis, C., Hédoire, C.E., Sampieri, A., Zeng, S., Pérot, G., Nie, H., Li, D. Acidic zeolites and Al-SBA-15 as supports for sulfide phases: application to hydrotreating reactions, in: N.Ž. J. Čejka, P. Nachtigall (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 1517-1524.
- [28] Ooi, Y.-S., Zakaria, R., Mohamed, A.R., Bhatia, S. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 441-445.
- [29] Yue, Y.H., Gédéon, A., Bonardet, J.L., d'Espinose, J.B., Melosh, N., Fraissard, J. Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity, in: S. Abdelhamid, J. Mietek (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 209-218.
- [30] Lualdi, M., Di Carlo, G., Lögdberg, S., Järås, S., Boutonnet, M., La Parola, V. Liotta, L.F., Ingo, G.M., Venezia, A.M. Effect of Ti and Al addition via direct synthesis to SBA-15 as support for cobalt based Fischer-Tropsch catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 443–444 (2012) 76-86.
- [31] Byambajav, E., Ohtsuka, Y. Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters, *Fuel*, 82 (2003) 1571-1577.
- [32] Mouli, K.C., Choudhary, O., Soni, K., Dalai, A.K. Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts, *Catalysis Today*, 198 (2012) 69-76.

- [33] Seo, M.-g., Lee, D.-W., Lee, K.-Y., Moon, D.J., Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C₂₁–C₃₄ n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions, *Fuel*, 143 (2015) 63-71.
- [34] Sullivan, R.F., Egan, C.J., Langlois, G.E. Hydrocracking of alkylbenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons on acidic catalysts. Evidence for cyclization of the side chains, *Journal of Catalysis*, 3 (1964) 183-195.
- [35] Sato, K., Nishimura, Y., Shimada, H. Preparation and activity evaluation of Y zeolites with or without mesoporosity, *Catalysis Letters*, 60 (1999) 83-87.
- [36] Wanka, G., Hoffmann, H., Ulbricht, W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145-4159.
- [37] García, D. Modificación textural y acida de sílice mesoporosa tipo SBA-15 para soporte catalítico, in, Trabajo de grado de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander 2014.
- [38] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, I., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. Reporting physisorption data Gas/Solid systems with special determination of surface area and porosity (Recommendations), *Pure & Appl. Chem*, 57 (1984) 603-619.
- [39] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.
- [40] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D., Recommendations for the characterizations of porous solids (Technical Report), *Pure & Appl. Chem*, 66 (1994) 1739-1758.
- [41] Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 1-17.

[42] International Organization for Standardization. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO 15901-2. Geneva, Suiza, 2006. 30 p.

[43] Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., Ryoo, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7601-7610.

[44] Sun, Y., Ji, G., Zheng, M., Chang, X., Li, S., Zhang, Y. Synthesis and magnetic properties of crystalline mesoporous CoFe₂O₄ with large specific surface area, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 945-952.

[45] Kleitz, F., Hei Choi, S., Ryoo, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chemical Communications*, (2003) 2136-2137.

[46] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72 (1976) 1525-1568.

[47] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Sweden, 2002.

[48] Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W., Kevan, L. Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 1621-1627.

[49] Contescu, C., Jagiello, J., Schwarz, J.A. Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts, in: J.M.B.D.P.A.J. G. Poncelet, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995, pp. 237-252.

[50] Knözinger, H., Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catalysis Reviews*, 17 (1978) 31-70.

[51] Bandoz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A. Porosity and Surface Acidity of SiO₂-Al₂O₃Xerogels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 198 (1998) 347-353.

[52] ILLER, R.K. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, *Soil Science*, 80 (1955) 86.

[53] Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A. Proton Affinity Distributions of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 244-258.

[54] Fogler, H.S. Elementos de ingeniería en las reacciones químicas, Pearson educación, México, (2008), pp. 841-842., 2008.

[55] Satterfield, C., Sherwood, T.K. The role of diffusion in catalysis, Addison Wesley publishing CompanyINC. Massachusetts (1963), pp. 7-9, 90-91., 1963.

[56] Korre, S.C., Klein, M.T., Quann, R.J. Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 2041-2050.

[57] Gevert, B.S., Otterstedt, J.-E. Upgrading of directly liquefied biomass to transportation fuels: catalytic cracking, *Biomass*, 14 (1987) 173-183.

[58] Müller, M., Harvey, G., Prins, R. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34 (2000) 281-290.

[59] van Bokhoven, J.A., van der Eerden, A.M.J., Koningsberger, D.C. Three-Coordinate Aluminum in Zeolites Observed with In situ X-ray Absorption Near-Edge

Spectroscopy at the Al K-Edge: Flexibility of Aluminum Coordinations in Zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 7435-7442.

[60] Egia, B., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Legarreta, J.A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. Surface properties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 37-53.

[61] Benazzi, E., Leite, L., Marchal-George, N., Toulhoat, H., Raybaud, P. New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 376-387.

[62] Leite, L., Benazzi, E., Marchal-George, N. Hydrocracking of phenanthrene over bifunctional Pt catalysts, *Catalysis Today*, 65 (2001) 241-247.

[63] Du, H., Fairbridge, C., Yang, H., Ring, Z. The chemistry of selective ring-opening catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 1-21.

[64] Lemberon, J.-L., Guisnet, M. Phenanthrene hydroconversion as a potential test reaction for the hydrogenating and cracking properties of coal hydroliquefaction catalysts, *Applied Catalysis*, 13 (1984) 181-192.

[65] Quiñones Monteverde, L.C. Texto Difracción de Rayos X II: Un enfoque experimental. , Perú, 2011.

[66] Askeland, D.R. *The Science and Engineering of Materials*, Missouri, 1998.

[67] Angeles, C.C., Cortes, J.M.A., Escobar, A.J., Ferrat, T.G., Lopez, S.E., Lozada, Y.C.M., Mora, V.R.J., De L Mosqueira, M.M., Perez, L.M., Perez, M.V. Procedimiento para la preparación de una composición catalítica para el hidroprocesamiento de fracciones del petróleo, in, Google Patents, 2007.

BIBLIOGRAFÍA

Almeida, R.K.S., Pires, C.T., Airoidi, C. The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas. *Chemical Engineering Journal* [online], 2012 N° 203 [Cited 2 Oct 2014] P. 36-42. Available from: Science Direct. Elsevier

Angeles, C.C., Cortes, J.M.A., Escobar, A.J., Ferrat, T.G., Lopez, S.E., Lozada, Y.C.M., Mora, V.R.J., De L Mosqueira, M.M., Perez, L.M., Perez, M.V. Procedimiento para la preparación de una composición catalítica para el hidroprocesamiento de fracciones del petróleo, Google Patents [En línea], 2007 [Citado 15 Ene 2015].

Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH, *Materials Chemistry and Physics*, 131 (2011) 151-159.

Askeland, D.R. *The Science and Engineering of Materials*, Missouri, 1998.

Bandosz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A. Porosity and Surface Acidity of SiO₂-Al₂O₃Xerogels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 198 (1998) 347-353.

Benazzi, E., Leite, L., Marchal-George, N., Toulhoat, H., Raybaud, P. New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 376-387.

Blanchard, Breysse, J. M., Fajerweg, K., Louis, C., Hédoire, C.E., Sampieri, A., Zeng, S., Pérot, G., Nie, H., Li, D. Acidic zeolites and Al-SBA-15 as supports for sulfide phases: application to hydrotreating reactions, in: N.Ž. J. Čejka, P. Nachtigall (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2005, pp. 1517-1524.

Boahene, P.E., Soni, K.K., Dalai, A.K., Adjaye, J. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 402 (2011) 31-40.

Byambajav, E., Ohtsuka, Y. Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters, *Fuel*, 82 (2003) 1571-1577.

Cao, L., Kruk, M. Facile method to synthesize platelet SBA-15 silica with highly ordered large mesopores, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361 (2011) 472-476.

Chandra Mouli, K., Soni, K., Dalai, A., Adjaye, J. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil, *Applied Catalysis A: General*, 404 (2011) 21-29.

Contescu, C., Jagiello, J., Schwarz, J.A. Proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts, in: J.M.B.D.P.A.J. G. Poncelet, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995, pp. 237-252.

Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A. Proton Affinity Distributions of TiO₂-SiO₂ and ZrO₂-SiO₂ Mixed Oxides and Their Relationship to Catalyst Activities for 1-Butene Isomerization, *Journal of Catalysis*, 157 (1995) 244-258.

Dragoi, B., Dumitriu, E., Bennici, S., Auroux, A. Acidic and adsorptive properties of Al modified SBA-15 samples, in: P.M. Antoine Gédéon, B. Florence (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2008, pp. 953-956.

Du, H., Fairbridge, C., Yang, H., Ring, Z. The chemistry of selective ring-opening catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 1-21.

Egia, B., Cambra, J.F., Arias, P.L., Güemez, M.B., Legarreta, J.A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. Surface properties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 37-53.

Fogler, H.S. Elementos de ingeniería en las reacciones químicas, Pearson educación, México, (2008), pp. 841-842., 2008.

García, D. Modificación textural y acida de sílice mesoporosa tipo SBA-15 para soporte catalítico, in, Trabajo de grado de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander 2014.

Gevert, B.S., Otterstedt, J.-E. Upgrading of directly liquefied biomass to transportation fuels: catalytic cracking, *Biomass*, 14 (1987) 173-183.

Giustil, L. Crudos Pesados En Colombia. En: *El Espectador*. Bogotá D.C. 1, Mayo, 2011. sec 6. p.10.

Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J.M., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. 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 (2007) 1130-1140.

Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 1-17.

Handjani, S., Marceau, E., Blanchard, J., Krafft, J.-M., Che, M., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Wärnå, J., Murzin, D.Y. Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al₂O₃-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 228-236.

Hassan, A., Ahmed, S., Ali, M.A., Hamid, H., Inui, T. A comparison between β - and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 59-68.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Sweden, 2002.

Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., Deng, F. Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 22-30.

ILER, R.K. *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Soil Science, 80 (1955) 86.

International Organization for Standardization. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. ISO 15901-2. Geneva, Suiza, 2006. 30 p.

Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 72 (1976) 1525-1568.

Jana, S.K., Nishida, R., Shindo, K., Kugita, T., Namba, S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68 (2004) 133-142.

Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B., Ryoo, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7601-7610.

Kleitz, F., Hei Choi, S., Ryoo, R. Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chemical Communications*, (2003) 2136-2137.

Kleitz, F., Kim, T.-W., Ryoo, R. Phase Domain of the Cubic Im3m Mesoporous Silica in the EO106PO70EO106-Butanol-H2O System, *Langmuir*, 22 (2006) 440-445.

Knözinger, H., Ratnasamy, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catalysis Reviews*, 17 (1978) 31-70.

Koekkoek, A.J.J., van Veen, J.A.R., Gerritsen, P.B., Giltay, P., Magusin, P.C.M.M., Hensen, E.J.M. Brønsted acidity of Al/SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012) 34-43.

Korre, S.C., Klein, M.T., Quann, R.J. Hydrocracking of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Development of Rate Laws through Inhibition Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 2041-2050.

Leite, L., Benazzi, E., Marchal-George, N. Hydrocracking of phenanthrene over bifunctional Pt catalysts, *Catalysis Today*, 65 (2001) 241-247.

Lemberon, J.-L., Guisnet, M. Phenanthrene hydroconversion as a potential test reaction for the hydrogenating and cracking properties of coal hydroliquefaction catalysts, *Applied Catalysis*, 13 (1984) 181-192.

Li, Y., Pan, D., Yu, C., Fan, Y., Bao, X. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15, *Journal of Catalysis*, 286 (2012) 124-136.

Lualdi, M., Di Carlo, G., Lögdberg, S., Järås, S., Boutonnet, M., La Parola, V. Liotta, L.F., Ingo, G.M., Venezia, A.M. Effect of Ti and Al addition via direct synthesis to SBA-15 as support for cobalt based Fischer-Tropsch catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 443–444 (2012) 76-86.

Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W., Kevan, L. Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 1621-1627.

Mouli, K.C., Choudhary, O., Soni, K., Dalai, A.K. Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts, *Catalysis Today*, 198 (2012) 69-76.

Müller, M., Harvey, G., Prins, R. Quantitative multinuclear MAS NMR studies of zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34 (2000) 281-290.

Muthu Kumaran, G., Garg, S. Soni, K. Kumar, M., Sharma, L.D., Murali Dhar, G. Rama Rao, K.S. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities, *Applied Catalysis A: General*, 305 (2006) 123-129.

Olivas, A., Zepeda, T.A. Impact of Al and Ti ions on the dispersion and performance of supported NiMo(W)/SBA-15 catalysts in the HDS and HYD reactions, *Catalysis Today*, 143 (2009) 120-125.

Ooi, Y.-S., Zakaria, R., Mohamed, A.R., Bhatia, S. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 441-445.

Quiñones Monteverde, L.C. *Texto Difracción de Rayos X II: Un enfoque experimental.* , Perú, 2011.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.*

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D., Sing, K., Unger, K.K. Recommendations for the characterizations of porous solids (Technical Report), *Pure & Appl. Chem*, 66 (1994) 1739-1758.

Rüfer, A., Werner, A., Reschetilowski, W. A study on the bifunctional isomerization of n-decane using a superior combination of design of experiments and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science*, 87 (2013) 160-172.

Sato, K., Nishimura, Y., Shimada, H. Preparation and activity evaluation of Y zeolites with or without mesoporosity, *Catalysis Letters*, 60 (1999) 83-87.

Satterfield, C., Sherwood, T.K. The role of diffusion in catalysis, Addison Wesley publishing Company INC. Massachusetts (1963), pp. 7-9, 90-91., 1963.

Seo, M.-g., Lee, D.-W., Lee, K.-Y., Moon, D.J., Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C₂₁–C₃₄ n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions, Fuel, 143 (2015) 63-71.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, I., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. Reporting physisorption data Gas/Solid systems with special determination of surface area and porosity (Recommendations), Pure & Appl. Chem, 57 (1984) 603-619.

Sharma, R.V., Soni, K.K., Dalai, A.K. Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, Catalysis Communications, 29 (2012) 87-91.

Stevens, W.J.J., Mertens, M., Mullens, S., Thijs, I., Van Tendeloo, G., Cool, P., Vansant, E.F. Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions, Microporous and Mesoporous Materials, 93 (2006) 119-124.

Stucky, G.D., Chmelka, B.F., Zhao, D., Melosh, N., Huo, Q., Feng, J., Yang, P., Pine, D., Margolese, D., Lukens, W. Block copolymer processing for mesostructured inorganic oxide materials, in, Google Patents, 2003.

Sullivan, R.F., Egan, C.J., Langlois, G.E. Hydrocracking of alkylbenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons on acidic catalysts. Evidence for cyclization of the side chains, Journal of Catalysis, 3 (1964) 183-195.

Sun, Y., Ji, G., Zheng, M., Chang, X., Li, S., Zhang, Y. Synthesis and magnetic properties of crystalline mesoporous CoFe₂O₄ with large specific surface area, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 945-952.

Szczodrowski, K., Prélôt, B., Lantenois, S., Douillard, J.-M., Zajac, J. Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15, Microporous and Mesoporous Materials, 124 (2009) 84-93.

Trong On, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C., Kaliaguine, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials, *Applied Catalysis A: General*, 222 (2001) 299-357.

van Bokhoven, J.A., van der Eerden, A.M.J., Koningsberger, D.C. Three-Coordinate Aluminum in Zeolites Observed with In situ X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy at the Al K-Edge: Flexibility of Aluminum Coordinations in Zeolites, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 7435-7442.

Wanka, G., Hoffmann, H., Ulbricht, W. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, 27 (1994) 4145-4159.

Yue, Y.H., Gédéon, A., Bonardet, J.L., d'Espinose, J.B., Melosh, N., Fraissard, J. Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity, in: S. Abdelhamid, J. Mietek (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 209-218.

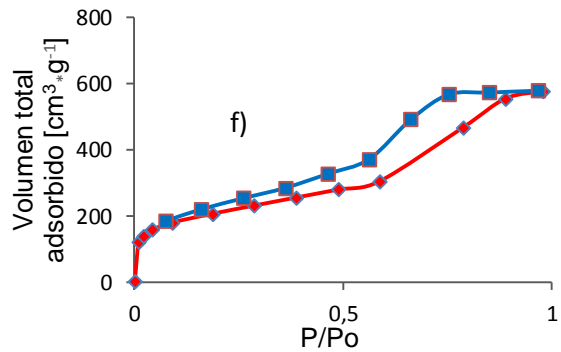
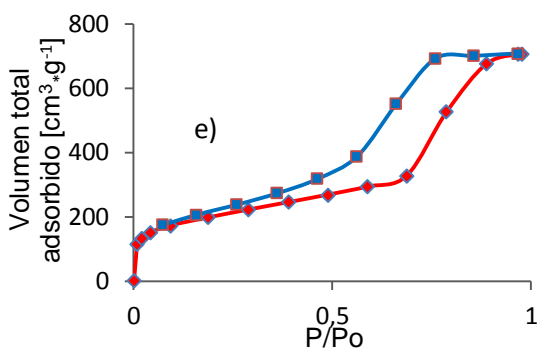
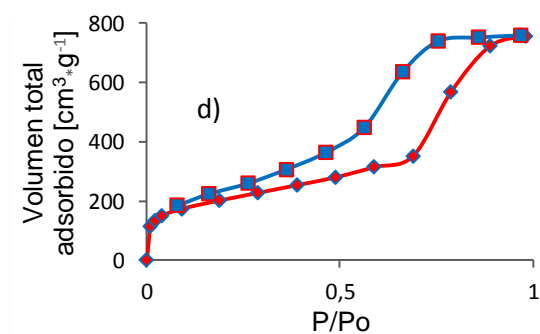
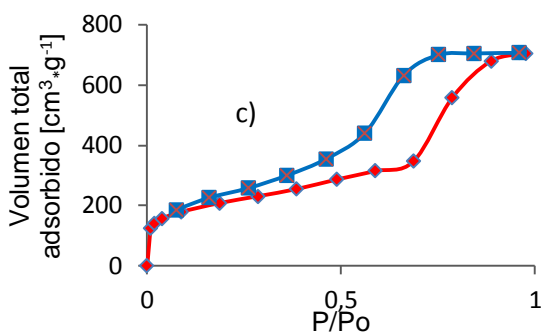
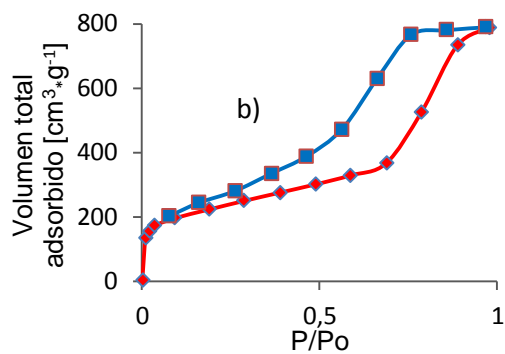
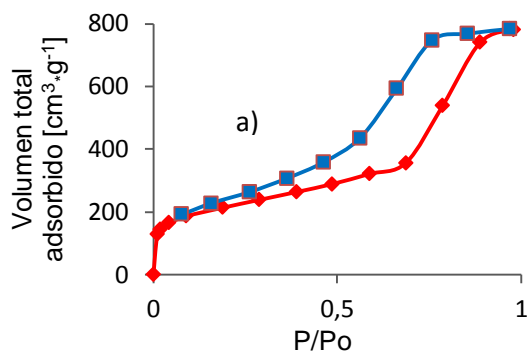
Zhang, W.-H., Zhang, L., Xiu, J., Shen, Z., Li, Y., Ying, P., Li, C. Pore size design of ordered mesoporous silicas by controlling micellar properties of triblock copolymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 179-185.

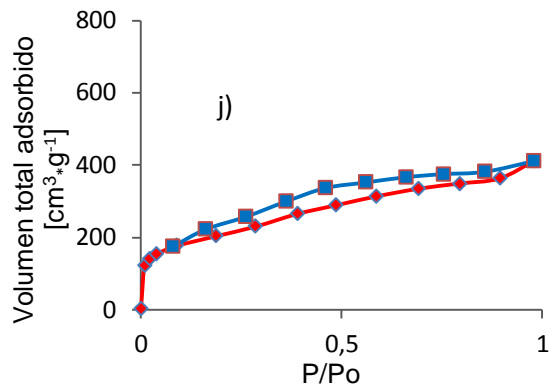
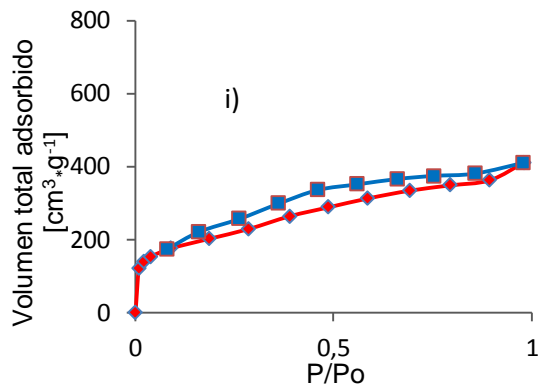
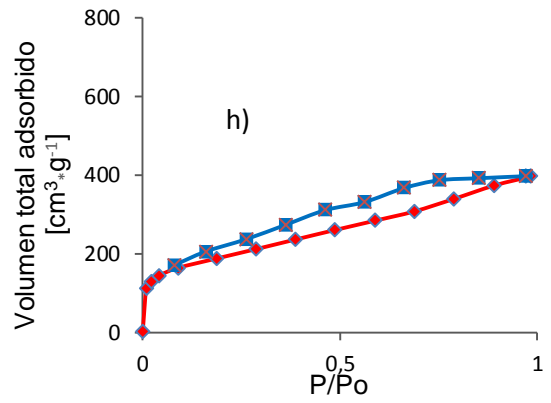
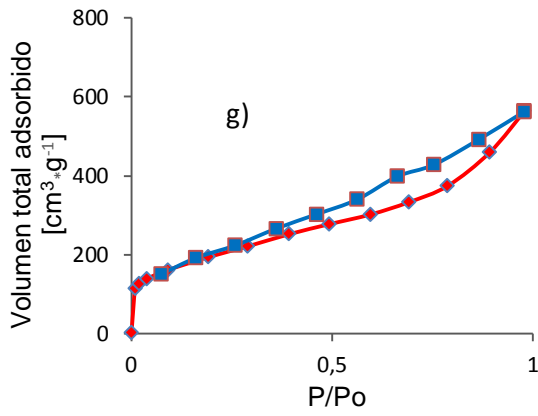
Zhang, X., Guo, Q., Qin, B., Zhang, Z., Ling, F., Sun, W., Li, R. Structural features of binary microporous zeolite composite Y-Beta and its hydrocracking performance, *Catalysis Today*, 149 (2010) 212-217.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.

ANEXOS

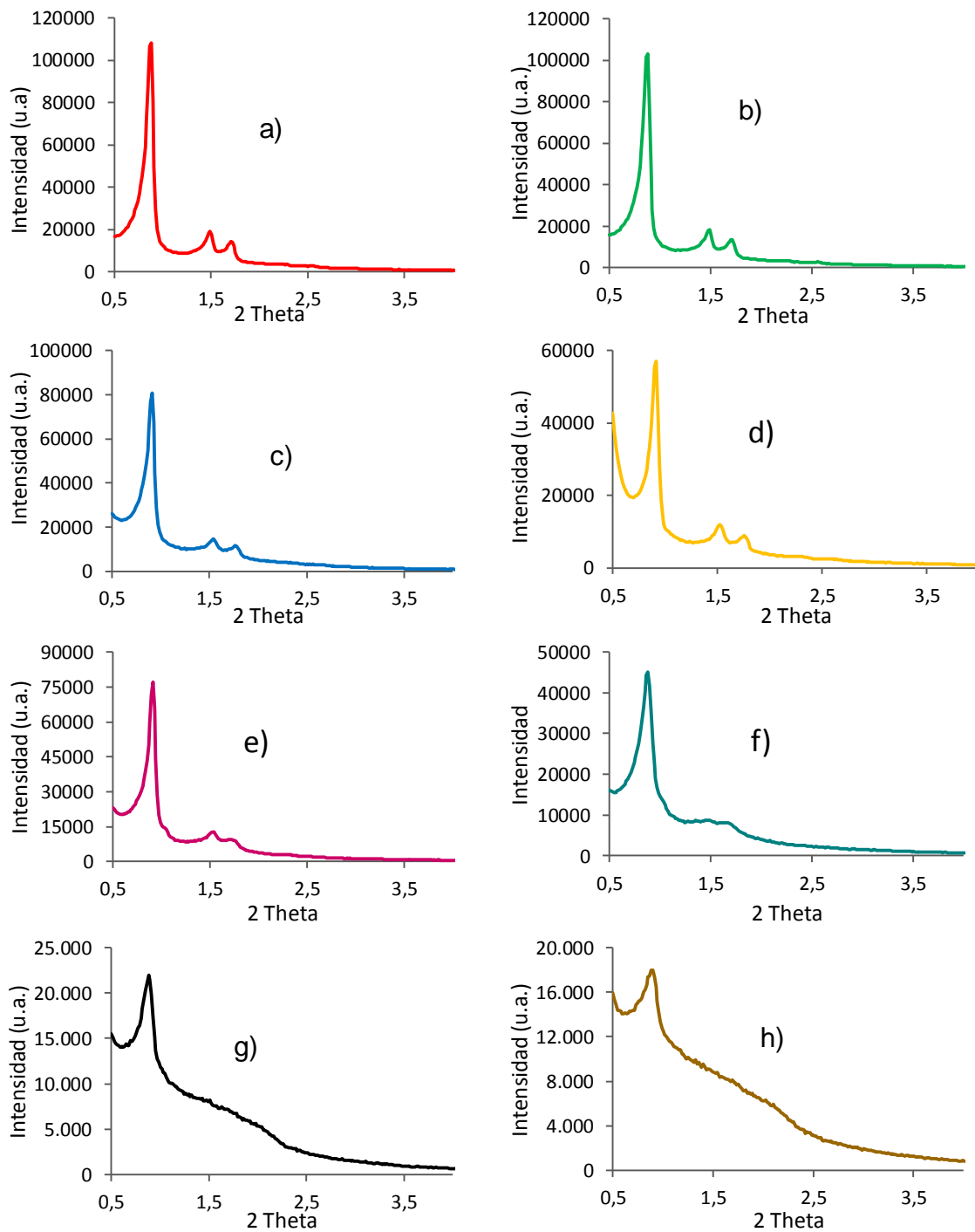
Anexo A. Isotermas adsorción-desorción de N₂ de los soportes BuOH-SBA(Y)

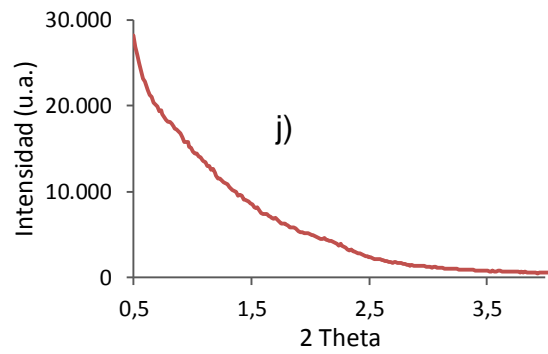
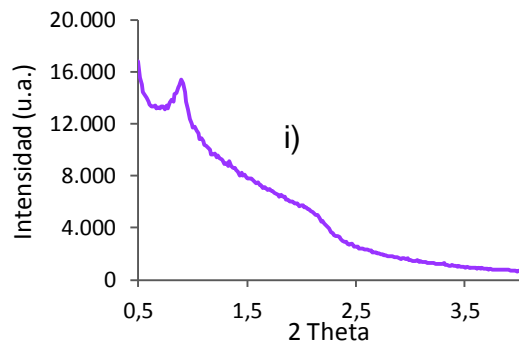




Adsorción (-), Desorción (-) de los soportes :a) BuOH-SBA(0,0); b) BuOH-SBA(0,15); c) BuOH-SBA(0,5); d) BuOH-SBA(0,75); e) BuOH-SBA(1,0); f) BuOH-SBA(1,2); g) BuOH-SBA(1,5); h) BuOH-SBA(1,7); i) BuOH-SBA(2,0) y j) BuOH-SBA(3,0)

Anexo B. Patrones de difracción de rayos X de los materiales BuOH-SBA(γ)





Patrones de difracción de rayos x (DRX) de los soportes de los soportes :a) BuOH-SBA(0,0); b) BuOH-SBA(0,15); c) BuOH-SBA(0,5); d) BuOH-SBA(0,75); e) BuOH-SBA(1,0); f) BuOH-SBA(1,2); g) BuOH-SBA(1,5); h) BuOH-SBA(1,7); i) BuOH-SBA(2,0) y j) BuOH-SBA(3,0)

Anexo C. Indexado de patrones de cristales hexagonales y cúbicos.

La determinación y refinamiento estructural a partir de datos de difracción de polvos de un sólido cristalino se divide en tres etapas:

- **Planos Cristalográficos**

Es necesario el conocimiento del tipo de estructura geométrica que se está analizando; con base en esta estructura se determina los índices de Miller que generan difracción por medio de unas reglas de difracción de rayos x en estructuras, estas reglas están contenidas en la tabla siguiente [65].

Reglas de reflexión de la difracción de rayos x en las estructuras metálicas comunes		
Estructura cristalina	La difracción no tiene lugar cuando:	Existe difracción cuando:
Cúbica centrada en el cuerpo	$h+k+l = \text{número impar}$	$h+k+l = \text{número par}$
Cúbica centrada en las caras	h, k, l no todos pares o no todos impares	h, k, l , todos pares o todos impares
Hexagonal compacta	$(h+2k) = 3n$, l , impar (n es un entero)	Cualquier otro caso

Fuente: Quiñones [65]

- **Distancia Interplanar**

Es la distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller. Para el caso de un sistema cúbico se utiliza la ecuación C-1. Por

el contrario, si es sistema Hexagonal, se usa la ecuación C-2. Con base en estas ecuaciones se puede calcular el parámetro de red a .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{C} - 1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)}} \quad (\text{C} - 2)$$

- **Ley de Bragg**

Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). Se expresa por medio de la ecuación C-3 [66]

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{C} - 3)$$

- **Parámetro de Red (a)**

Calculando el parámetro de red y los ángulos que generan difracción se puede determinar la estructura cristalina de los metales que tengan una de las estructuras simples anteriormente estudiadas. Esto se calcula al combinar la ecuación C-3) con las ecuación C-1) o C-2) con el fin de obtener las ecuaciones C-4) y C-5) característica para la estructura cubica y hexagonal, respectivamente. Cabe resaltar que para el cálculo de la ecuación característica de la estructura hexagonal, se toma el índice de Miller $l = 0$ con el fin de determinar los primeros planos cristalográficos y de esta manera ahorra el cálculo de los parámetros c presente en la ecuación C-2) [66].

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{C} - 4)$$

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) \quad (\text{C} - 5)$$

Estos ángulos son suficiente para poder indexar cada pico generado por los difractogramas.

A continuación se presenta los índices de Miller y los ángulos que generan difracción dependiendo de la estructura. a) Hexagonal y b) Cúbica

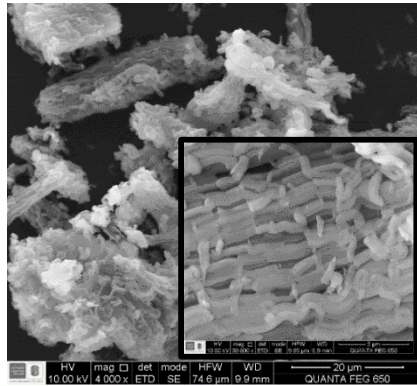
a)

Plano	2 theta
(100)	0,912
(110)	1,580
(200)	1,824
(210)	2,413
(220)	3,157
(300)	2,736
(310)	3,289

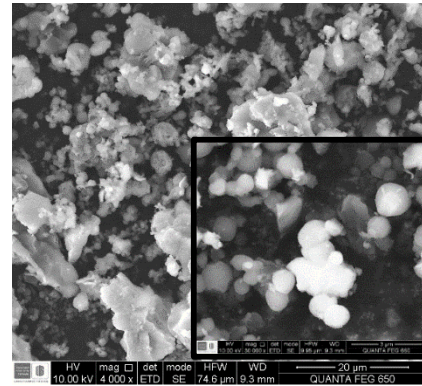
b)

Plano	2 theta
(110)	0,527
(200)	0,745
(211)	0,912
(220)	1,053
(222)	1,290
(300)	0,912
(311)	1,053
(320)	1,177
(322)	1,393
(400)	1,489
(420)	1,665

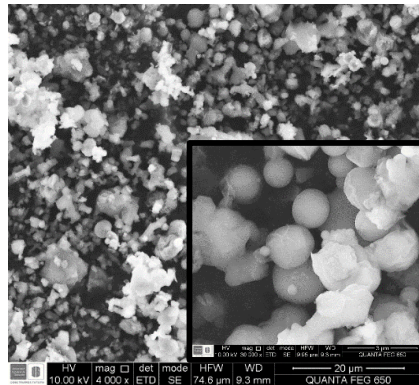
Anexo D. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



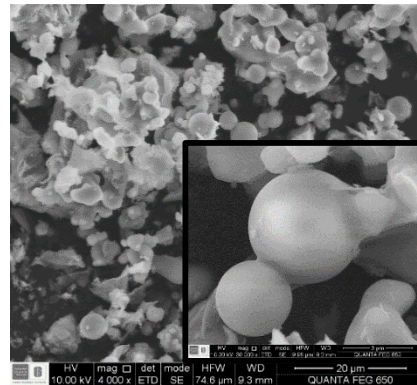
a)



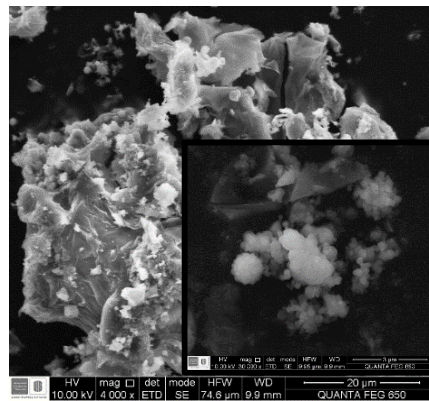
b)



c)



d)

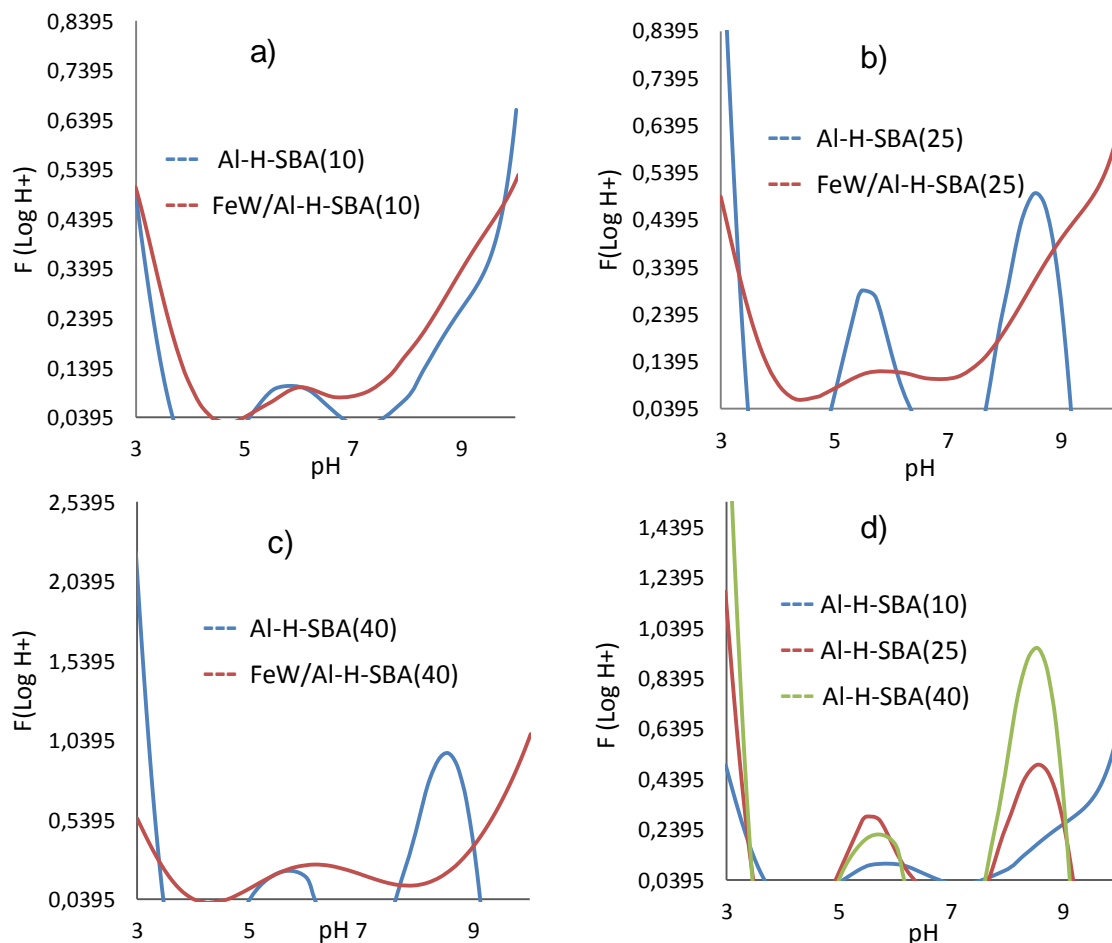


e)

Imágenes SEM de los soportes: a) BuOH-SBA(0,0); b) BuOH-SBA(1,0); c) BuOH-SBA(1,5); d) BuOH-SBA(2,0) y e) BuOH-SBA(3,0)

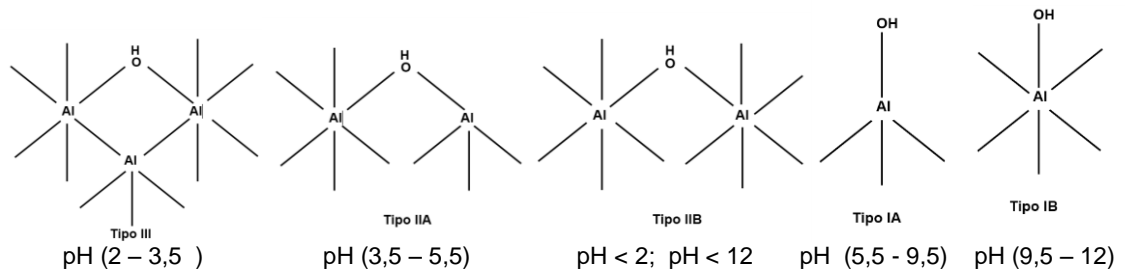
Anexo E. a) Imágenes de PAD's de los soportes Al-H-SBA(X) y catalizadores FeW/Al-H-SBA(X); b) modelos superficiales y configuración de los sitios OH para la alúmina

a) Curvas PAD de los soportes grafeados y los catalizadores sintetizados.



Curvas de PAD de los soportes grafeados y los catalizadores sintetizados: a) comparación de soporte Al-H-SBA(10) con catalizador FeW/Al-H-SBA(10); b) comparación de soporte Al-H-SBA(25) con catalizador FeW/Al-H-SBA(25); c) comparación de soporte Al-H-SBA(40) con catalizador FeW/Al-H-SBA(40); y d) comparación de los soporte Al-H-SBA(10), Al-H-SBA(25) y Al-H-SBA(40)

b) Modelos superficiales y configuración de los sitios OH para la alúmina (Al₂O₃).



Fuente: Knözinger *et al* [50] y Contescu *et al* [53]

Los sitios ácidos más fuertes (Tipo III) presentan coordinación triple respecto al grupo OH y octaédrica respecto al Al. Los sitios con fuerza acida intermedia (IIA y IIB) y los sitios de carácter más básico (IA y IB) son divididos de acuerdo al tipo de iones Al⁺³ circundantes (octaédricos o tetraédricos) [50]

Anexo F. Criterio teórico para determinar la ausencia de limitaciones difusionales.

Se verificó teóricamente la ausencia de limitaciones difusionales a las condiciones de Presión y Temperatura, mediante el cálculo del módulo de Thiele (φ) y el factor de efectividad generalizado (η), los cuales deben ser $\varphi \leq 1$ y $\eta > 0,95$, para que no ocurran limitaciones difusionales [54, 55]

$$\varphi = R * \sqrt{\frac{k_{Fen} \cdot \rho_P}{D}}$$

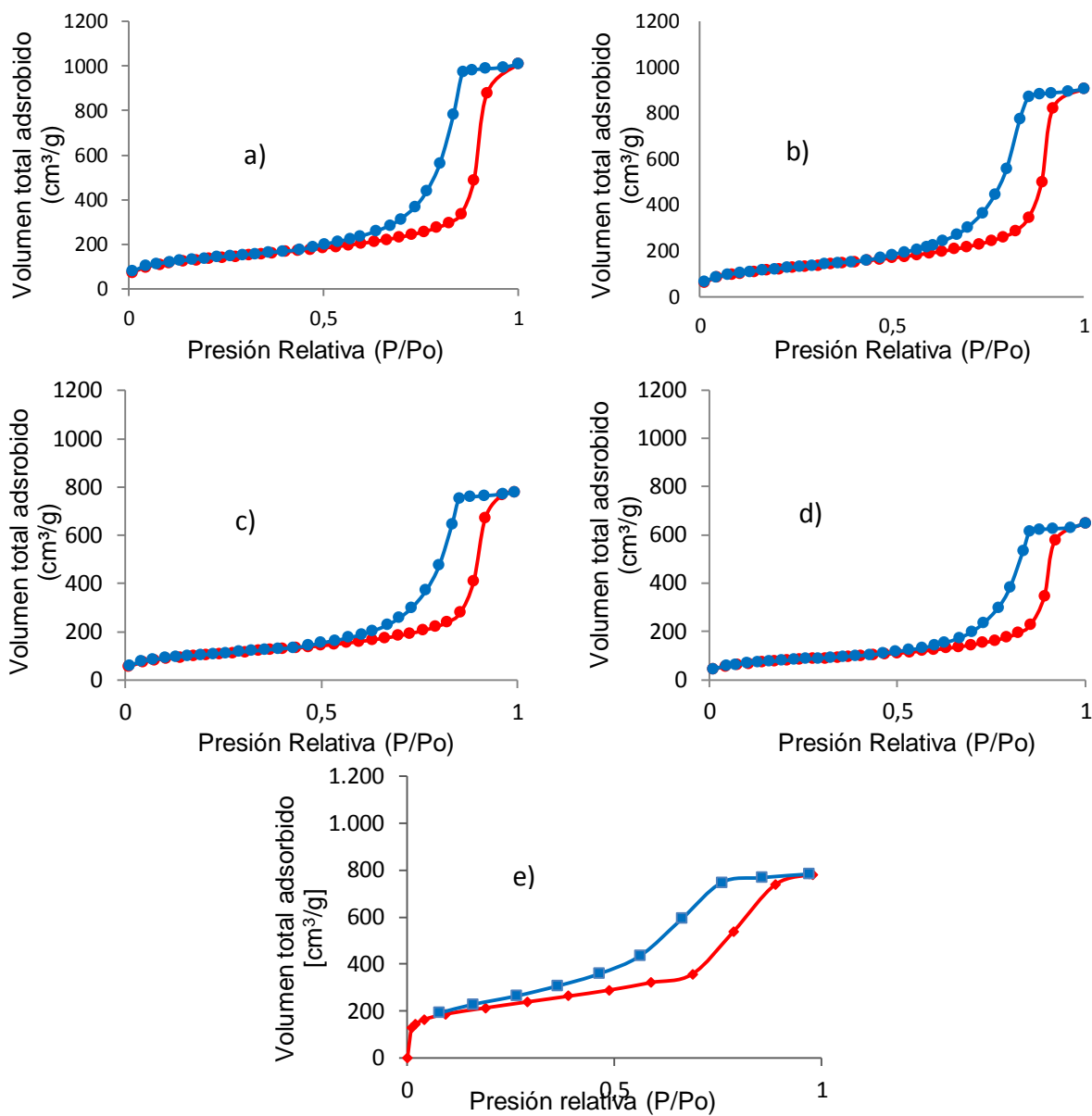
$$D_{12} = \frac{0,001858 * T^{\frac{3}{2}} * \sqrt{\frac{M1+M2}{M1*M2}}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D}$$

$$\eta = \frac{3}{\varphi^2} (\varphi * \coth \varphi - 1)$$

Dónde: R [cm] es el radio de partícula, k_{Fen} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$] es la constante de velocidad, ρ_P [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] es la densidad de la partícula, D [$\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$] es el coeficiente de difusión, T [K] es la temperatura, $M1$ y $M2$ [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] son los pesos moleculares de las dos especies (H_2 y Fenantreno), P [atm] es la presión total del sistema, σ_{12} [Å] es el promedio de las constantes de fuerza de Lennard-Jones de las dos especies (H_2 y Fenantreno) y Ω_D es la integral de colisión, tabulada en el libro de Satterfield *et al.* [55]

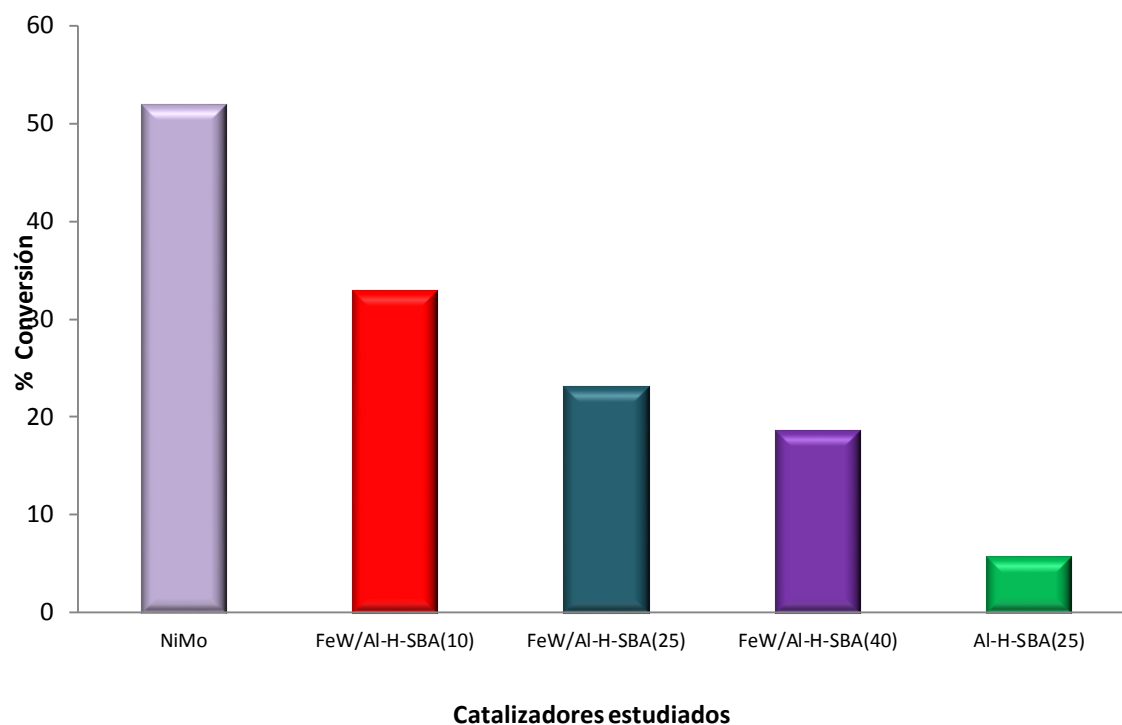
Catalizadores	Módulo de Thiele φ	Factor de efectividad Generalizado η
FeW/Al-H-SBA(10)	0,0047746	0,9999985
FeW/Al-H-SBA(25)	0,0027568	0,9999995
FeW/Al-H-SBA(40)	0,0028286	0,9999995
Al-H-SBA(25)	0,000318	1

Anexo G. Isotermas de Adsorción-Desorción de los catalizadores FeW/Al-H-SBA(X)



Isotermas de adsorción (-) desorción (-) de los catalizadores: a) H-SBA; b) FeW/Al-H-SBA(40); c) FeW/Al-H-SBA(25); d) FeW/Al-H-SBA(10); e) SBA-15

Anexo H. Conversión de las reacciones de hidroprocesamiento de fenantreno.



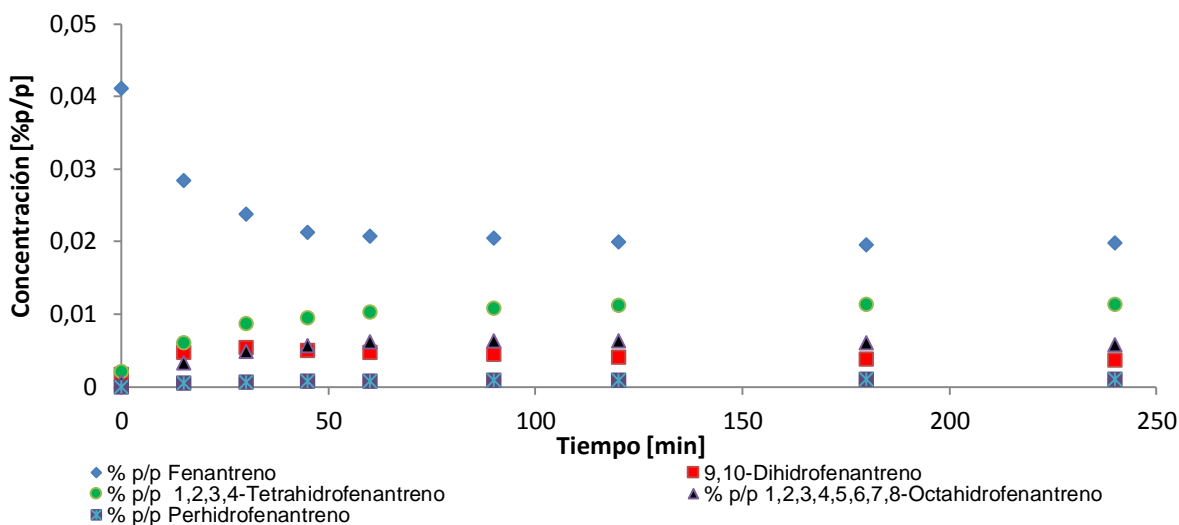
Se puede observar que la mayor conversión la presenta el catalizador comercial (NiMo) seguida del que presenta mayor contenido de Al (FeW/Al-H-SBA(10)).

El catalizador con menor conversión durante las 4 h de reacción es el soporte Al-H-SBA(25) debido probablemente a que no tiene fases metálicas activas, lo cual limita su poder hidrogenación [67]

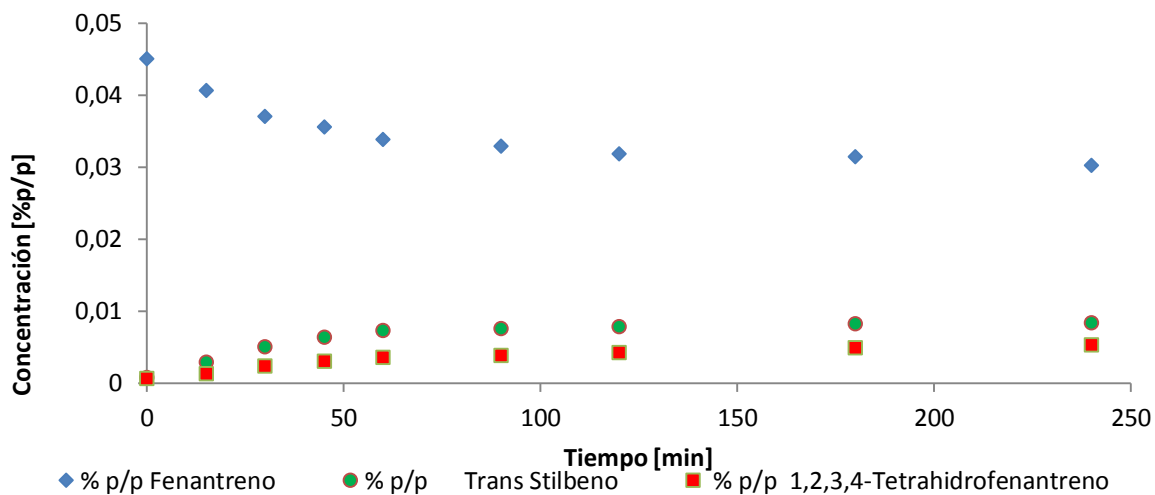
Anexo I. Evolución de concentraciones de fenantreno y productos en función del tiempo de reacción.

Catalizadores: a) NiMo, b) FeW/Al-H-SBA(10), c) FeW/Al-H-SBA(25), d) FeW/Al-H-SBA(40) y e) Al-H-SBA(25).

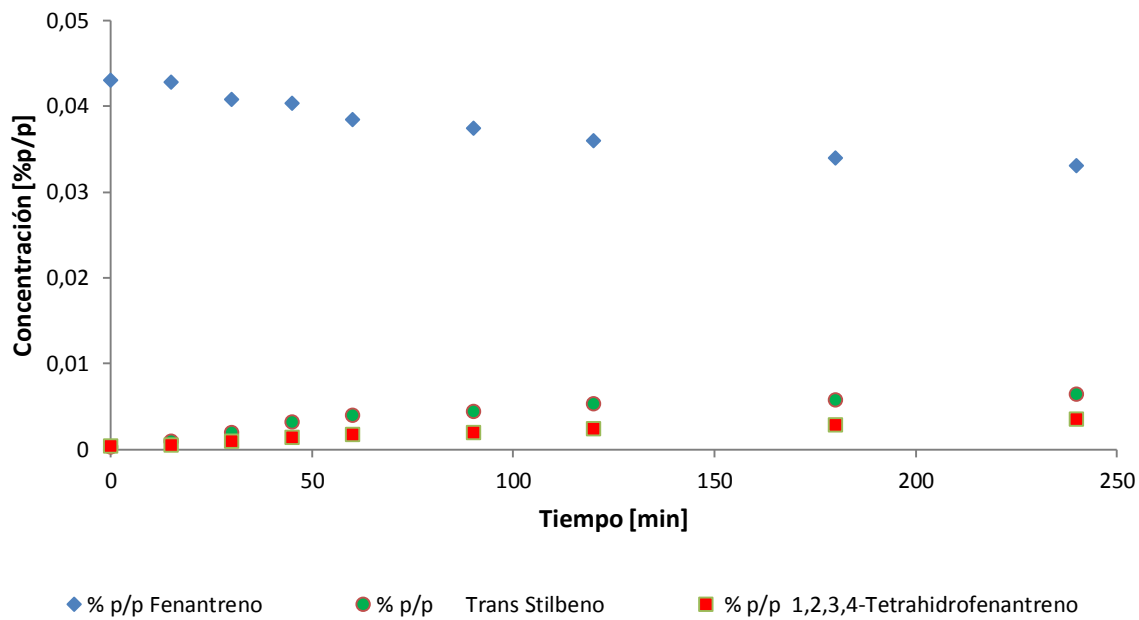
a)



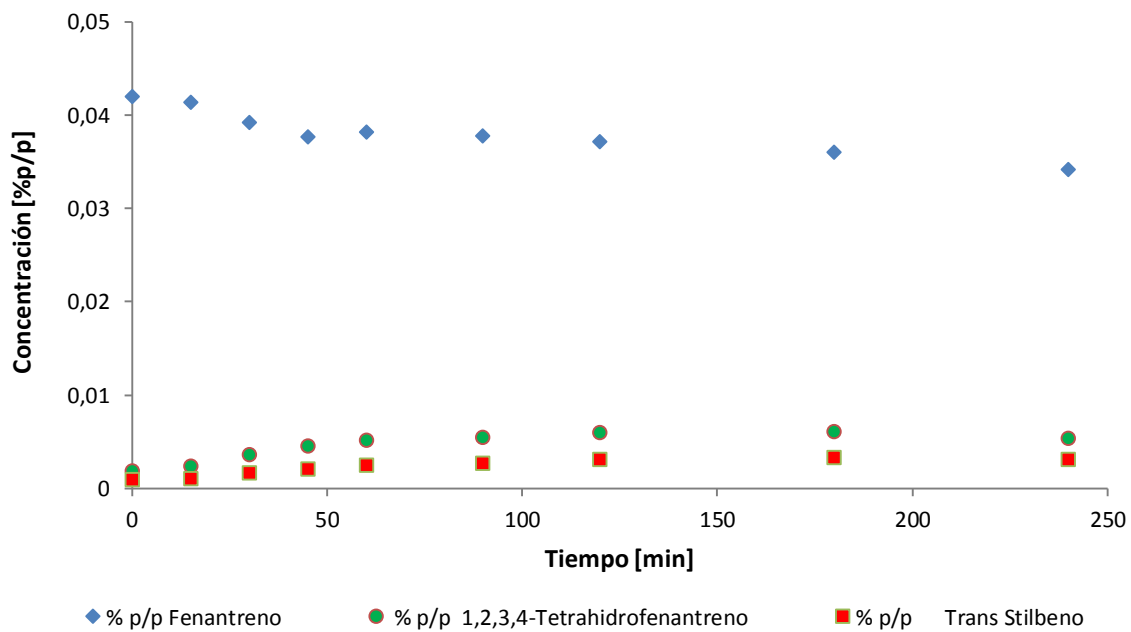
b)



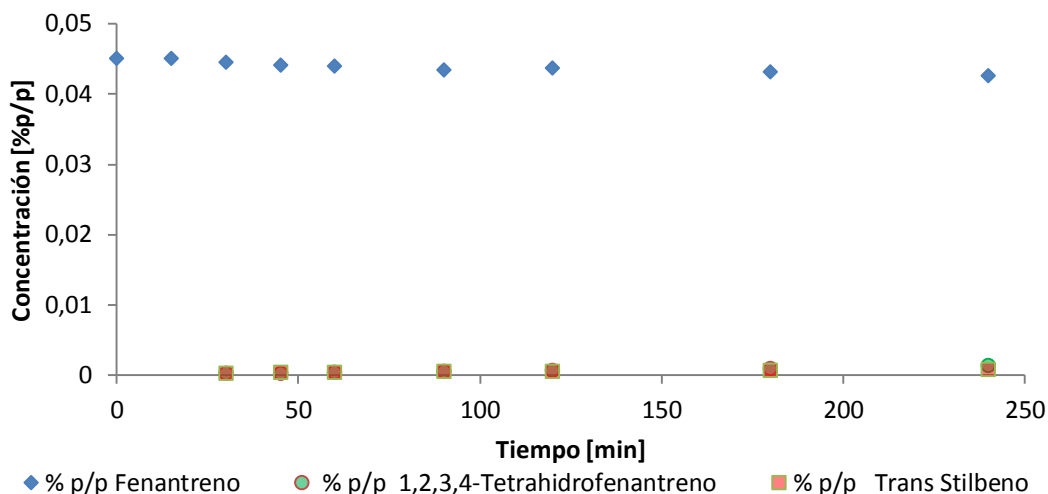
c)



d)



e)



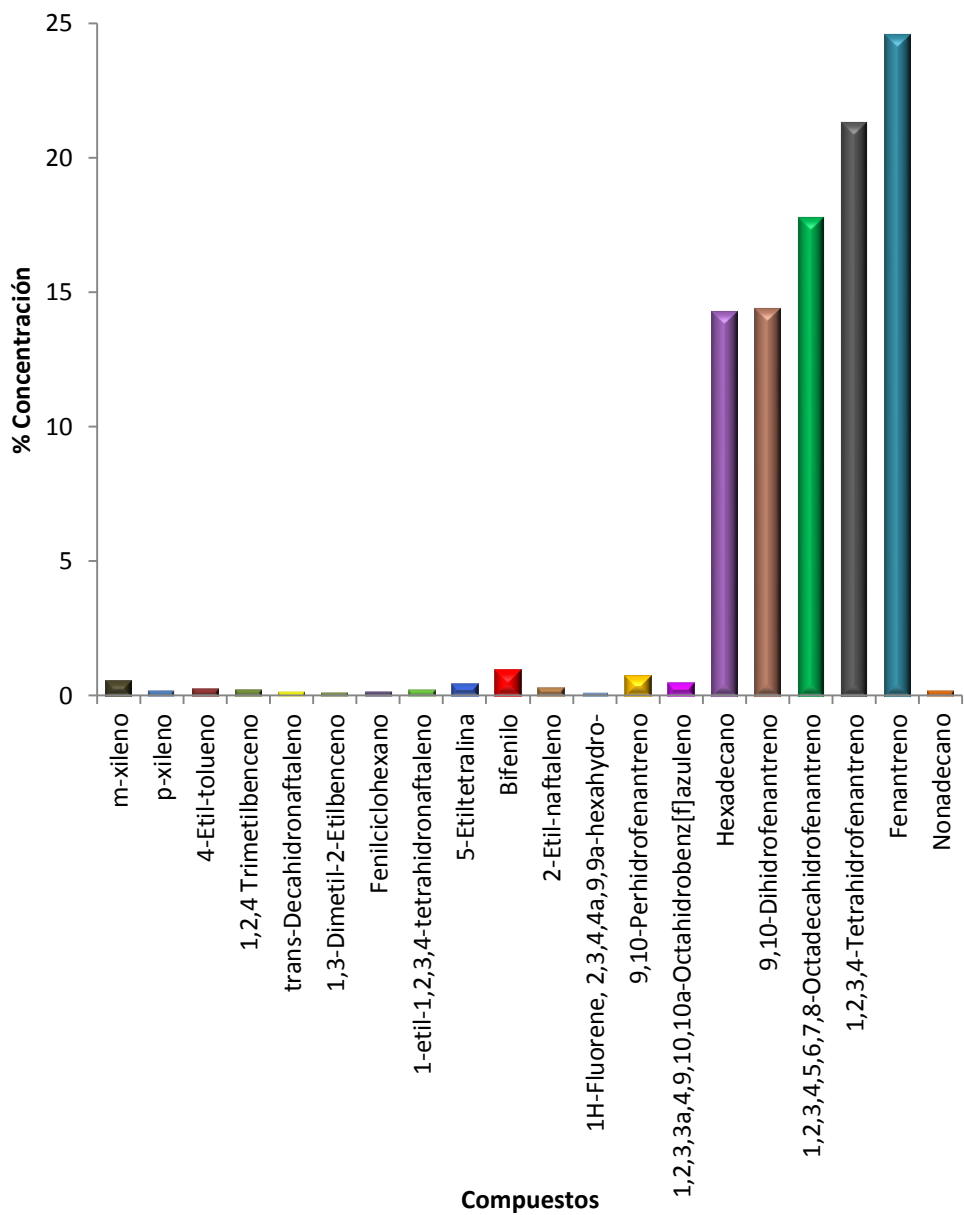
Para el catalizador NiMo, que el producto más abundante a lo largo de las 4 h de reacción es el 1,2,3,4-tetrahidrofenantreno y no presenta disminución de su concentración. El compuesto 9,10-dihidrofenantreno es el segundo producto más abundante durante los primeros 30 min de reacción, sin embargo, después de este tiempo, la concentración de este compuesto comienza a disminuir, siendo superada por la concentración del producto 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantreno en las 4 h de reacción. El compuesto menos abundante detectado por cromatografía es el perhidrofenantreno. Estos compuestos aparecen desde el inicio de la reacción.

Los catalizadores soportados sobre SBA-15 al igual que el soporte Al-H-SBA(25), presentan como producto más abundante el Trans estilbeno a lo largo de las 4 h de reacción, seguido del producto 1,2,3,4-Tetrahidrofenantreno, estos productos no presentaron disminución de su concentración para ninguno de estos catalizadores a lo largo de las 4 h de reacción. Las concentraciones más altas de estos productos se obtienen con el catalizador FeW/Al-H-SBA(10) y las más bajas el soporte Al-H-SBA(25).

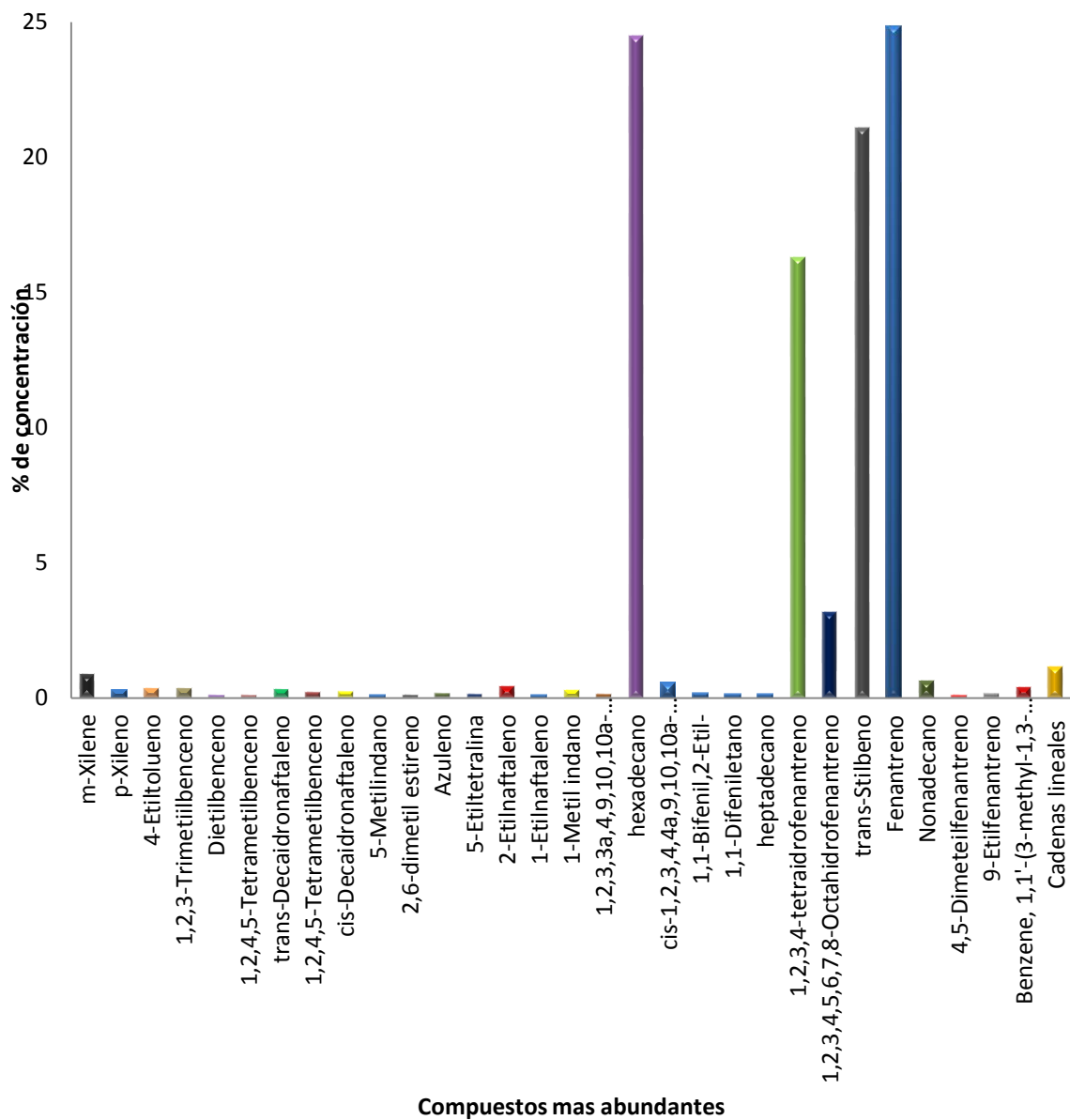
Anexo J. Concentración de los compuestos de reacción más abundantes encontrados por GC-MS.

a) NiMo/ γ Al₂O₃, b) FeW/Al-H-SBA (x).

a)



b)

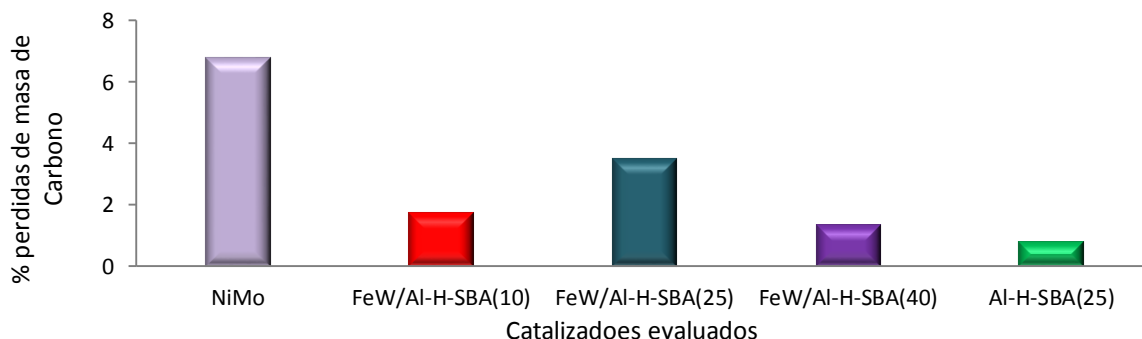


Anexo K. % Pérdida de masa de carbono

El % de pérdida de masa en el balance de carbono de fenantreno se calculó mediante la Ecuación 1-K.

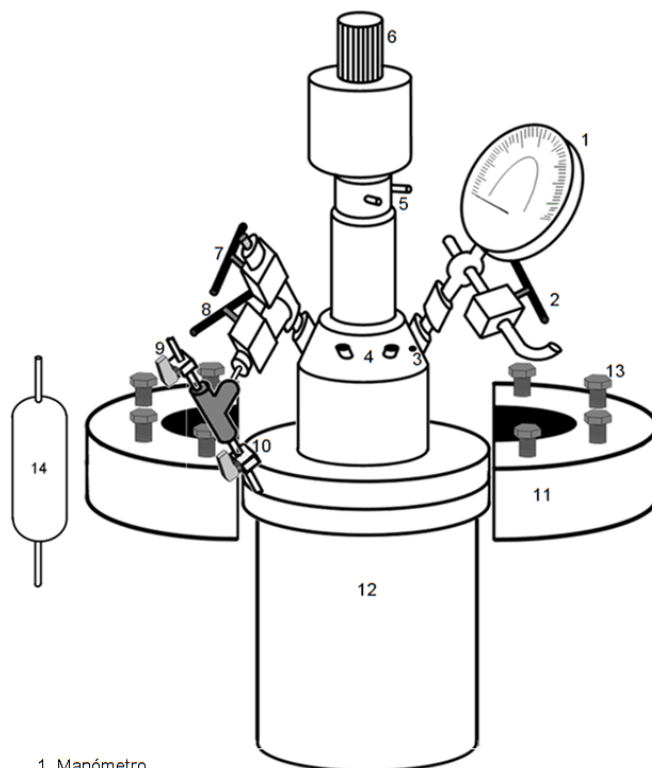
$$\% \text{ Pérdida de masa en el balance de C} = \frac{m_{c0} - m_{cf}}{m_{c0}} \times 100 \quad (1 - K)$$

Dónde: m_{c0} es la masa de carbonos en el fenantreno presente al inicio de la reacción y m_{cf} es la sumatoria de la masa de carbonos en los productos de reacción obtenidos y en el fenantreno que no reaccionó.



En la siguiente gráfica se muestra el % de pérdida de masa de carbono. Se puede observar que la reacción que presenta menor pérdida de masa de carbono es la reacción en la cual se utilizó el soporte Al-H-SBA(10), esto se atribuye a su baja actividad (Figura 7). De modo general, el % de pérdida de masa de carbono se encuentra en $\pm 5\%$ para todas las reacciones realizadas, lo cual es compensado por los productos de craqueo encontrados por GC-MS y por los productos volátiles que no pueden ser cuantificados, esto indica que no hubo formación de coque en los catalizadores.

Anexo L. Imagen del montaje de reacción de hidrogenación de fenantreno.



1. Manómetro
2. Válvula de control de salida de gases.
3. Orificio de entrada para la termocupla.
4. Entrada y salida de agua de refrigeración al reactor.
5. Entrada y salida de agua de refrigeración al agitador del reactor.
6. Rotor del agitador al que se le acopla un motor eléctrico.
7. Válvula de control de entrada de Nitrógeno e Hidrógeno.
8. Válvula de control de salida de muestras de reacción.
9. Válvula de control de entrada de Nitrógeno para purgas de la línea.
10. Válvula de control de salida de muestras de reacción hacia el condensador
11. Abrazaderas que sujetan al reactor.
12. Vaso del reactor.
13. Tornillos que mantienen fijas las abrazaderas al reactor.
14. Condensador de la muestra.

En la imagen se observa el reactor utilizado para la reacción de hidrocraqueo de fenantreno. Los reactivos, se introducen en el vaso del reactor (12), luego se sella herméticamente sujetando el reactor con las abrazaderas (11), posteriormente se conectan las líneas de hidrógeno (7) y de nitrógeno (9), luego se conecta el flujo de agua de refrigeración del agitador (5), la termocupla (3) y se acoplaba el motor eléctrico al rotor del agitador (6).

La presión del sistema se registra mediante un manómetro (1). Las purgas y tomas de muestra se hacen abriendo las válvulas 8 y 10, luego, la muestra se dirige por una línea hasta el condensador (14) y posteriormente se almacena en un vial para cromatografía. Una vez se termina la reacción, el reactor se enfría con agua (4), posteriormente se despresuriza el sistema abriendo la válvula (2) del manómetro, luego se desmonta, se desocupa y se lava para una nueva reacción.