

**MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ÁCIDA DE SÍLICE MESOPOROSA TIPO SBA-15  
PARA SOPORTE CATALÍTICO**

**DIANA PATRICIA GARCÍA SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA**

**2014**

**MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ÁCIDA DE SÍLICE MESOPOROSA TIPO SBA-15  
PARA SOPORTE CATALÍTICO**

**DIANA PATRICIA GARCÍA SÁNCHEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Director**

**Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

**Codirector**

**Ing. JONATAN RICARDO RESTREPO GARCÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA**

**2014**

*Dedicado,*

*A mi amado Papá Dios por todas las inmensas bendiciones que ha derramado sobre mí, comenzando por el don de la vida, por su infinito amor y misericordia; sé que me ha guiado todos mis pasos y me conduce hacia la verdadera felicidad en Jesús con su Santo Espíritu y a la Virgencita Santísima por ser mi madre celestial.*

*A mis hermosísimos padres Carlota y Luis porque me han demostrado a través de los años lo mucho que me aman, me han enseñado a caminar por la vida y me han acompañado incondicionalmente en cada momento; a ellos que han vivido todas mis alegrías y tristeza, a ellos que les debo todo lo que soy y tengo, a ellos que son los seres más maravillosos de mi vida, gracias por ser mis ángeles.*

*A mis hermanitos Gabriel y Carlos por ser los grandes ejemplos en mi vida, maestros en muchos momentos y amigos sinceros.*

*A Anderson por su amor sincero, su paciencia, su entrega, por caminar a cada momento junto a mí y por ayudarme a crecer y ser mejor persona. Gracias por tu amor.*

*A mis amigos del alma, especialmente a Dianita, Rodolfo, Mafe, Kely, Zulma, Vity, Angie, Checho y Sebas que han estado junto a mí en las buenas y en las malas, porque han demostrado ser amigos realmente sinceros, un gran tesoro en mi vida.*

*A mis amigos de Juventud Activa Salvatoriana por todo el camino de crecimiento personal que hemos recorrido juntos, y a todos mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo en este largo camino, cerca o lejos brindándome su apoyo, motivación, colaboración y cariño. Gracias por permitirme entrar en sus vidas y compartir momentos inolvidables.*

*Diana Patricia García Sánchez*

## **AGRADECIMIENTOS**

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

A la profesora Sonia Giraldo por su dedicación, paciencia y apoyo en cada etapa de esta investigación, gracias por compartir sus conocimientos y permitirme aprender con su sabia orientación.

Al Ingeniero Jonatan Restrepo por su constante motivación, ayuda, orientación y amistad.

A la Universidad Industrial de Santander, por ser el lugar de cumplimiento de este gran sueño.

A la Escuela de Ingeniería Química, su Director, profesores, personal administrativo y técnico que participaron en mi proceso de aprendizaje, siempre orientado hacia la ética y excelencia profesional.

A todos los miembros de CICAT por su colaboración desinteresada y orientación en múltiples etapas del proyecto, gracias por su amistad.

A mis Padres, familiares, amigos y a todas las personas que me han colaboraron en el desarrollo de este trabajo de grado; por ser mi impulso y brindarme su apoyo incondicional en esta experiencia universitaria.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	13
2 MARCO TEORICO .....	15
2.1 MATERIAL MESOPOROSO.....	15
2.2 AGENTES DE EXPANSIÓN MICELAR .....	15
2.3 FUNCIONALIZACIÓN CON ALUMINIO.....	16
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DEL SBA-15.....	17
3.2 INCORPORACIÓN DE ALUMINIO .....	18
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	19
3.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno .....	19
3.3.2 Difracción de rayos X.....	20
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	20
3.3.4 Distribución de Afinidad de Protones (DAPs).....	20
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
4.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES, TEXTURALES Y MORFOLÓGICAS.....	22
4.2 FUNCIONALIZACIÓN CON ALUMINIO.....	29
4.4.1 Elección del soporte.....	29
4.4.2 Características texturales:.....	29
4.2.3 Resultados de DAPs .....	30
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	33
BIBLIOGRAFÍA .....	38
ANEXOS .....	42

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Soportes sintetizados y grafeados.....	19
Tabla 2 Rangos de pH para sitios OH presentes en la superficie de la sílice y la alúmina. ....	21
Tabla 3 Propiedades texturales y estructurales .....	25
Tabla 4 Características texturales del Al-SBA-15(x-y) .....	29
Tabla 5 Cuantificación de los tipos de grupos OH de los soportes medidos por DAP. ....	31

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Sobreposición de los difractogramas .....	23
Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	24
Figura 3. Microscopia Electrónica de Barrido SEM .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b> 26
Figura 4. Variación del diámetro de poro respecto a la relación másica C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> /P <sub>123</sub> .....	28
Figura 5. Diagrama de cuantificación sitios ácidos .....	32

## LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. DRX de las muestras de SBA-15 preparadas con agente de expansión micelar .....	42
ANEXO B. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para el SBA-15 modificado con hexano. ....	47
ANEXO C. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
ANEXO D. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para el Al-SBA-15(x-y) .....	50
ANEXO E. Curvas DAPs de soportes funcionalizados con aluminio .....	51

## RESUMEN

**TITULO:** MODIFICACIÓN TEXTURAL Y ACIDA DE SILICE MESOPOROSA TIPO SBA-15 PARA SOPORTE CATALÍTICO.\*

**AUTOR:** DIANA PATRICIA GARCIA SANCHEZ \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Mesoporoso, sílice, SBA-15, agente expansor, grafeo.

### CONTENIDO:

Los materiales mesoporosos ordenados en base a sílice han tomado gran importancia para la catálisis; el SBA-15 hace parte de esa familia y ha sido ampliamente estudiado como soporte catalítico para reacciones de hidrotreatmento y afines ya que posee alta área superficial (600-1000 m<sup>2</sup>/g), con distribución de tamaños de poro entre 5 y 30 nm, y canales de poros cilíndricos de arreglo hexagonal uniforme. En el presente trabajo se sintetizó, modificó y analizó los cambios a nivel estructural, textural y morfológico en el soporte catalítico SBA-15, debido a la influencia de hexano como agente de expansión micelar variando la relación másica de hexano/copolímero tribloque Pluronic P<sub>123</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/P<sub>123</sub>) de 0,15 a 5, estudiando en total 7 relaciones. Se pudo establecer que el hexano afecta la morfología y la estructura del SBA-15 desde su utilización en bajas concentraciones llevando a la pérdida de la cristalinidad paulatinamente, pero favorece las propiedades texturales hasta la relación de 3,5, dentro de los rangos estudiados. Se seleccionó el que presentó mejor diámetro de poro, y se realizó una cuantificación global de la fuerza ácida del mismo por medio de Distribución de Afinidad Protónica después de la incorporación de aluminio en relaciones molares de Si/Al de 10, 25 y 40 al SBA-15. Se encontró que el grafeo con Al generó exitosamente nuevos sitios ácidos en la superficie del SBA-15 con fuerzas ácidas fuertes.

---

\* 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 ACIDIC MODIFICATION OF MESOPOROUS SILICA TYPE SBA-15 FOR CATALYST SUPPORT \*

**AUTHOR:** DIANA PATRICIA GARCIA SANCHEZ\*\*

**KEY WORDS:** Mesoporous, silica, SBA-15, micelle expander, grafting.

### CONTENT:

Ordered mesoporous silica-based materials, it have become very important for catalysis; the SBA-15 is part of its family and has been extensively studied as a catalyst support for hydrotreating and related reactions, because it has a high surface area ( $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), with pore size distribution between 5 and 30 nm, and cylindrical pores channels in uniform hexagonal arrangement. In the present work it was synthesized, modified, and analyzed changes in morphological structural, textural and in the catalyst support SBA-15, due to the influence of hexane as a micellar expander, varying the mass ratio of hexane/triblock copolymer Pluronic P123 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{P}_{123}$ ) of 0.15 to 5, studying in full 7 relations. It was established that hexane affects the morphology and structure of SBA-15 when it is used from low concentrations leading to a gradually loss of crystallinity but it favors the textural properties to the ratio of 3.5, within the ranges studied. It was selected which showed the best pore diameter, and it was performed, after an incorporation of aluminum in molar ratios of Si/Al of 10, 25 and 40 to SBA-15, an overall quantification of its acid strength by the Proton Affinity Distribution. It was found that the grafting with Al generated successfully new acid sites on the surface of the SBA-15 with strong acid strengths.

---

\* Thesis

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

## INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda de derivados del petróleo, para transporte y energía, hace cada vez más necesario el aprovechamiento total del crudo extraído sin importar las condiciones en que se encuentre, en Colombia el proceso de refinación del petróleo se ha visto afectado por un aumento significativo de crudos pesados. El craqueo e hidrocrqueo, son métodos de fraccionamiento de gasóleos muy pesados que se han utilizado por años en hidrocarburos que poseen moléculas de 18 a 25 átomos de carbono. Los nuevos yacimientos comprenden crudos más pesados (mayor densidad) y más ácidos (mayor presencia de azufre). Éstas exigencias han llevado a que los procesos de hidrocrqueo se vean limitados, pues los catalizadores utilizados para el fraccionamiento de moléculas cada vez más grandes no responden adecuadamente en accesibilidad, lo cual no permite su fraccionamiento [1]. Por esta razón, se ha visto la necesidad de estudiar otras alternativas de soportes catalíticos, que ofrezcan un mayor diámetro de poro favoreciendo el contacto de las moléculas con la fase activa del catalizador.

Se ha estudiado una amplia gama de materiales mesoporosos provenientes de la sílice, entre los que se encuentran las MCM-41 [2], HSD [3] y SBA-15 [4-5]. Este último es una buena alternativa para trabajar con crudos pesados porque presenta alta área superficial ( $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), diámetros de poro entre 5 y 30 nm [5]. El SBA-15 puede ser sintetizado a partir de una fuente de sílice (tetraetilortosilicato), un agente que dirige la organización de la polimerización de las especies de sílice (copolímero tribloque Pluronic P<sub>123</sub>), y solventes. Al sintetizar este tipo de soporte, se pueden realizar mejoras en el diámetro de poro por diferentes métodos, uno de ellos es la utilización de un agente de expansión micelar, cuyo mecanismo de acción consiste en aumentar el tamaño de las micelas de la plantilla polimérica y por consiguiente del SBA-15 [6].

Todos los materiales mesoporosos silíceos presentan una acidez muy baja, debida a los grupos silanol existentes en la superficie [7]. Los procesos de hidrocrqueo, además de demandar soportes con excelentes propiedades texturales necesitan de catalizadores ácidos, por esta razón se hace necesaria la funcionalización del SBA-15 con metales como Zr, Sn, Ti y Al, para aumentar esta propiedad. El Al es el elemento incorporado con mayor frecuencia en materiales mesoporosos de sílice [8].

Se ha abierto una nueva puerta a la investigación en catálisis para múltiples reacciones debido a los materiales mesoporosos. Para el SBA-15, una buena aplicación de este material en el país puede ser en el hidrocrqueo ya que puede hacer más accesible la fase activa a los crudos pesados. Este trabajo de grado ofrece un estudio sobre un soporte catalítico de sílice (SBA-15), material mesoporoso que se modificó con un agente de expansión micelar (hexano), en diferentes relaciones másicas de  $C_6H_{14}/P_{123}$ . De estos soportes fueron analizadas sus propiedades estructurales, morfológicas y texturales para determinar la influencia del agente de expansión micelar sobre el SBA-15, y seleccionando el que presentó mejor diámetro de poro, se realizó una cuantificación global de la fuerza ácida del mismo después de la incorporación de aluminio al soporte.

## 2 MARCO TEORICO

### 2.1 MATERIAL MESOPOROSO

El SBA-15 presenta una disposición hexagonal de canales tubulares uniformes, con alta área superficial (600-1000 m<sup>2</sup>/g), una distribución de tamaños de poro que van de 5 a 30 nm, gruesas paredes entre poros y buena estabilidad hidrotérmica comparado con las familias de M41S [9].

El propósito de un soporte es proporcionar una superficie para la dispersión de la fase activa y una estructura de poros que permita el acceso a la misma. Desafortunadamente, se ha encontrado una relación desfavorable entre la superficie y la accesibilidad, este es el caso de la alúmina, material utilizado para el hidrotreamiento, el cual presenta un alto porcentaje de volumen de poro almacenado en microporos ( $D_p < 5$  nm) dando a los mesoporosos una mayor importancia ya que pueden permitir el acceso de moléculas con componentes de cortes pesados [1].

El SBA-15 ha sido ampliamente estudiado como soporte catalítico para reacciones de hidrotreamiento y afines [9-12]. Principalmente porque ofrece un diámetro de poro mayor en comparación con soportes como la alúmina, facilitando la difusión de grandes moléculas presentes en el gasóleo pesado [9], además no pierde su elevada área superficial, favoreciendo la difusión de grandes moléculas a los sitios activos [13].

### 2.2 AGENTES DE EXPANSIÓN MICELAR

El SBA-15 puede ser sintetizado a partir de una fuente de sílice (tetraetilortosilicato, TEOS), un agente que dirige la organización de la polimerización de las especies de sílice ( $P_{123}$ ), agua y ácido clorhídrico. Ajustes durante la preparación en los parámetros físicos tales como la temperatura [14], el pH [15], la agitación y la duración del proceso o en los parámetros químicos como el tipo de reactivos [16], los aditivos [9] y los disolventes, influyen en el material y

permiten la obtención de estructuras con propiedades físicas deseadas tales como mayores diámetros de poros con estabilidad estructural [17]. Existen aditivos denominados agentes de expansión micelar, los cuales son incorporados al momento de la síntesis del material a la estructura polimérica, causando el aumento del tamaño de las micelas de la plantilla y por ende del SBA-15; algunos de los agentes más utilizados son: alcoholes alifáticos, como: butanol, pentanol y hexanol; hidrocarburos alifáticos, como: hexano, octano y ciclohexano; y de otros compuestos como: 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) y 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) [6, 14].

### **2.3 FUNCIONALIZACIÓN CON ALUMINIO**

Con el fin de hacer de los materiales mesoporosos provenientes de la sílice útiles para el hidrocrqueo, se ha explorado la opción de crear nuevos grupos ácidos dentro de la estructura de la sílice, los cuales pueden ser Brønsted (donación de protones) y/o Lewis (aceptación de electrones), mediante la introducción de un elemento metálico en la estructura. Estos sitios pueden ser producidos por la incorporación o sustitución isomórfica de Si por otro metal trivalente ( $M^{3+}$ ) como, por ejemplo, el Al, dando lugar a los denominados aluminosilicatos ( $Al_2O_3-SiO_2$ ). Las sustituciones antes mencionadas para los aluminosilicatos llevan a diferentes balances ácido-base en función de la relación molar Si/Al [18], haciendo que el sólido deje de ser neutro y pase a ser un ácido fuerte. En general, la sustitución de heteroátomos con valencia menor que la sílice crea cargas negativas en la red, las cuales pueden ser compensados por protones, generando así la acidez de estos materiales [19].

La incorporación de Al puede llevarse a cabo directamente en la síntesis del material o después de ella. El método de síntesis directa es relativamente sencillo, pero el orden mesoporoso se deteriora rápidamente a medida que aumenta el contenido de Al; además, la incorporación de los iones metálicos directamente en la estructura no es fácil debido a la disociación de enlaces metal-O-Si bajo condiciones ácidas fuertes [20]. En el método post-síntesis, por medio del

“*grafting*” o grafeo, los átomos de Al pueden ser soportados en la superficie de la sílice, mientras el ordenamiento mesoporoso se mantiene bien definido [21-22], también se encuentra que por este método se retiene mayor integridad estructural, superior acidez y mayor actividad catalítica que en los materiales que tienen su incorporación de Al directamente en la síntesis [20].

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DEL SBA-15

Los SBA-15 se prepararon siguiendo los métodos descritos por Zhao *et al.* [23] y Boahene *et al.* [13]. En una síntesis típica se utilizan los siguientes reactivos: tetraetilortosilicato ( $C_8H_{20}O_4Si$ , TEOS, 98%, Aldrich) como fuente de sílice, copolímero tribloque Pluronic P<sub>123</sub> (poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno)-bloque-poli(óxido de etileno),  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , PM = 5800, Aldrich) como plantilla, hexano ( $C_6H_{14}$ , 99%, Mallinckrodt AR®) como agente de expansión micelar, ácido clorhídrico (HCl, 37% v/v, Merck) para brindar un medio de síntesis con acidez baja (pH < 2), ya que a valores por encima del punto isoeléctrico de la sílice (pH~2) no se produce precipitación o formación de gel [15], y agua desionizada, como solvente. Las relaciones molares nominales de TEOS:P<sub>123</sub>:HCl:H<sub>2</sub>O utilizados en la mezcla de síntesis fueron 1,0:0,0168:4,42:186 [13].

Los diferentes diámetros de poros se generaron mediante la variación de la relación másica de hexano/copolímero tribloque Pluronic P<sub>123</sub> ( $C_6H_{14}/P_{123}$ ). En un proceso de síntesis típica a 171 ml de agua desionizada se le agregaron 18,7 ml de HCl, se adicionaron 5 g de P<sub>123</sub>, dejándolo con agitación magnética a 500 rpm y temperatura ambiente hasta alcanzar la disolución completa del copolímero, después se adicionó hexano bajo las mismas condiciones usadas anteriormente y se dejó durante 1 h; por último se gotearon 11,5 ml de TEOS sobre la solución,

transcurrida 1 h se transfirió a un baño de aceite a temperatura constante de 38°C y se dejó bajo estas condiciones durante 20 h, cumpliéndose así con la etapa de maduración. Cumplido ese tiempo se transvasó la mezcla a un reactor de teflón sellado y se colocó en una mufla a 130°C durante 2 días. El producto sólido en forma de polvo fino que se obtuvo se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se lavó con abundante agua desionizada, se filtró y se dejó al ambiente por 2 días. Para retirar la plantilla orgánica, la muestra se secó a 110°C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 4°C/min y se calcinó a 500°C durante 6 h, utilizando una velocidad de calentamiento de 2°C/min, para ambos procesos se trabajó con flujo de aire (Linde, aire sintético seco) de 100 ml/min.

Los diferentes soportes catalíticos sintetizados se denominaron como SBA-15(x), donde “x” es la relación molar  $C_6H_{14}/P_{123}$  trabajada en cada uno de ellos, ellas van desde 0,15 hasta 5, siendo estudiadas un total de 7 variaciones. Para los cálculos se mantuvo como valor fijo 5 g de  $P_{123}$ .

### **3.2 INCORPORACIÓN DE ALUMINIO**

Con base en los estudios realizados sobre los soportes de SBA-15 sintetizados con hexano, fueron seleccionados el soporte SBA-15(0) y el soporte SBA-15(3,5) para la incorporación de Al, se eligieron 3 relaciones molares Si/Al (10, 25, 40). La técnica utilizada fue: grafeo.

El SBA-15 calcinado fue grafeado con Al, utilizando aluminio triisopropilato ( $C_9H_{21}AlO_3$ , 98%, Merck) como precursor del metal, el cual fue previamente disuelto en una solución de etanol absoluto ( $C_2H_5OH$ , Merck) a la cual se le ajustó el pH a un rango entre 9,1 y 9,5, dicha modificación se realizó agregando 2 gotas de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ , 0,1M, Sigma-Aldrich) [9]; a esta solución se adicionaron 5 g de SBA-15, la suspensión se dejó en agitación de 500 rpm durante 18 h. Posteriormente la mezcla se filtró y se lavó tres veces con etanol absoluto para eliminar el exceso de alcóxidos metálicos acumulados. Esta mezcla se secó a 110°C durante 1 h y se calcinó a 500°C por 6 h en un horno con flujo de aire

seco de 100 ml/min. Los soportes catalíticos modificados en esta etapa del proceso se designaron como Al-SBA-15(x-y) siendo “x” la relación másica de  $C_6H_{14}/P_{123}$  y “y” la relación molar de Si/Al presente.

En la Tabla 1 se presentan los soportes sintetizados y grafeados, la cantidad de hexano en masa y volumen que correspondió a cada una de las relaciones  $C_6H_{14}/P_{123}$ ; y la cantidad en gramos de precursor de Al ( $C_9H_{21}AlO_3$ ).

Tabla 1. Soportes sintetizados y grafeados.

NOMBRE DEL SOPORTE	CANTIDAD DE AGENTE DE EXPANSIÓN MICELAR		CANTIDAD DE PRECURSOR DE Al
	[g] $C_6H_{14}$	[ml] $C_6H_{14}$	[g] $C_9H_{21}AlO_3$
SBA-15 (0)	0,0	0,0	-
SBA-15 (0,15)	0,7	1,2	-
SBA-15 (0,25)	1,2	1,9	-
SBA-15 (0,5)	2,5	3,8	-
SBA-15 (1)	5,0	7,6	-
SBA-15 (2)	10,0	15,3	-
SBA-15 (3,5)	17,5	26,7	-
SBA-15 (5)	25,0	38,2	-
Al-SBA-15 (0 - 40)	-	-	0,4
Al-SBA-15 (0 - 25)	-	-	0,7
Al-SBA-15 (0 - 10)	-	-	1,7
Al-SBA-15 (3,5 - 40)	-	-	0,4
Al-SBA-15 (3,5 - 25)	-	-	0,7
Al-SBA-15 (3,5 - 10)	-	-	1,7

### 3.3 CARACTERIZACIÓN

#### 3.3.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. Una cantidad entre 0,1 y 0,2 g de muestra fue desgasificada al vacío durante 12 h a 125°C, antes de cada análisis. La superficie específica se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen y

la distribución del tamaño de poro se calcularon con base en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), por medio de los programas incorporados en el equipo.

### **3.3.2 Difracción de rayos X**

La cristalinidad de los materiales fue evaluada con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron analizadas en el intervalo  $2\theta = 0,5 - 8^\circ$  con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 2 s/paso. Antes del análisis, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata hasta llegar a un tamaño de  $38 \mu\text{m}$  (400 mesh) y puestas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

### **3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes del SBA-15(x) fueron tomadas con ayuda de un microscopio Quanta FEG 650, con tecnología de emisión de campo (*Shotty Field Emission Gun*) para la generación del haz de electrones. Las escalas trabajadas fueron: 20, 5 y 3  $\mu\text{m}$ . Estos análisis dieron información sobre la morfología de los materiales sintetizados, permitiendo verificar los cambios que sufre el material a nivel macro por la influencia del hexano.

### **3.3.4. Distribución de Afinidad de Protones (DAPs)**

Los DAPs se miden por titulación potenciométrica; ésta corresponde a la localización de sitios de afinidad protónica presentes en la superficie sólida de un óxido, permitiendo la adsorción o desorción de protones que se encuentran en una solución, donde el medio es modificado por la adición de un ácido o una base. El tratamiento matemático para la obtención de las curvas DAPs es el método propuesto por Rudzinski y Jagiello [24, 25]. La localización y cuantificación de los picos correspondientes a cada grupo OH se realizó mediante una descomposición de los picos obtenidos a partir de curvas de consumo de protones. Se utilizó el software de *Origin pro 8.5* para el análisis de los datos. Para la realización de los cálculos se utilizó como eje de referencia 0,0395, valor correspondiente al eje de

la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial *Procatalyse* analizada bajo las mismas condiciones de titulación que para los soportes.

Las titulaciones potenciométricas del SBA-15 se llevaron a cabo en un titulador Titroline 7000 SI analytics. 0,05 g de muestra (con Dp < 74 nm para garantizar la homogeneidad de la suspensión) fue depositada en 50 ml de un solución acuosa de NaNO<sub>3</sub> 0,01 M, dejándose en agitación constante hasta la estabilización del pH, posteriormente la suspensión se titula con HCl 0,1 M adicionando volúmenes de 0,03 ml y dejando estabilizar el pH por un tiempo de 90 s entre cada adición de titulante, la titulación se realiza hasta obtener un pH de 3. Otros 0,05 g de muestra se titularon nuevamente con NaOH 0,1 M, que se adiciona hasta llegar a un pH final de 10 [26].

Para el análisis de la acidez por medio de los DAPs, se usó como referencia la distribución de los grupos OH de la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y sílice (SiO) planteada por Knözinger *et al* [27] y Bandosz-Iler *et al* [26, 28], respectivamente, los cuales se encuentran en rangos de pH definidos como se puede observar en la tabla 2. En el caso de la alúmina los sitios tipo III son los de mayor fuerza ácida, los sitios tipo IIA y IIB son sitios de fuerza ácida intermedia, por último, los sitios con mayor fuerza básica: IA e IB [29]. La sílice presenta en la superficie dos tipos de grupos: silanol ( $\equiv$ Si-OH) de naturaleza ácida débil [7], y siloxano ( $\equiv$ Si)<sub>2</sub>-O de acidez más débil [28], estos dos grupos son considerados precursores de sitios ácidos Brönsted, de igual forma se han detectado picos a pH > 9, los cuales se atribuyen a sitios generados por la interacción de los grupos silanol y siloxano [24].

**Tabla 2** Rangos de pH para sitios OH presentes en la superficie

TIPO DE SITIO	RANGO DE pH	TIPO DE SITIO	RANGO DE pH
Silanol	pH ≈ 6	III	2 - 3,5
Siloxano	pH ≈ 8	IIA	3,5 - 5,5
Silanol-siloxano	pH > 9	IIB	pH < 2 ; pH > 12
		IA	5,5 - 9,5
		IB	9,5 - 12

(a)

(b)

- a) la sílice y b) la alúmina.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

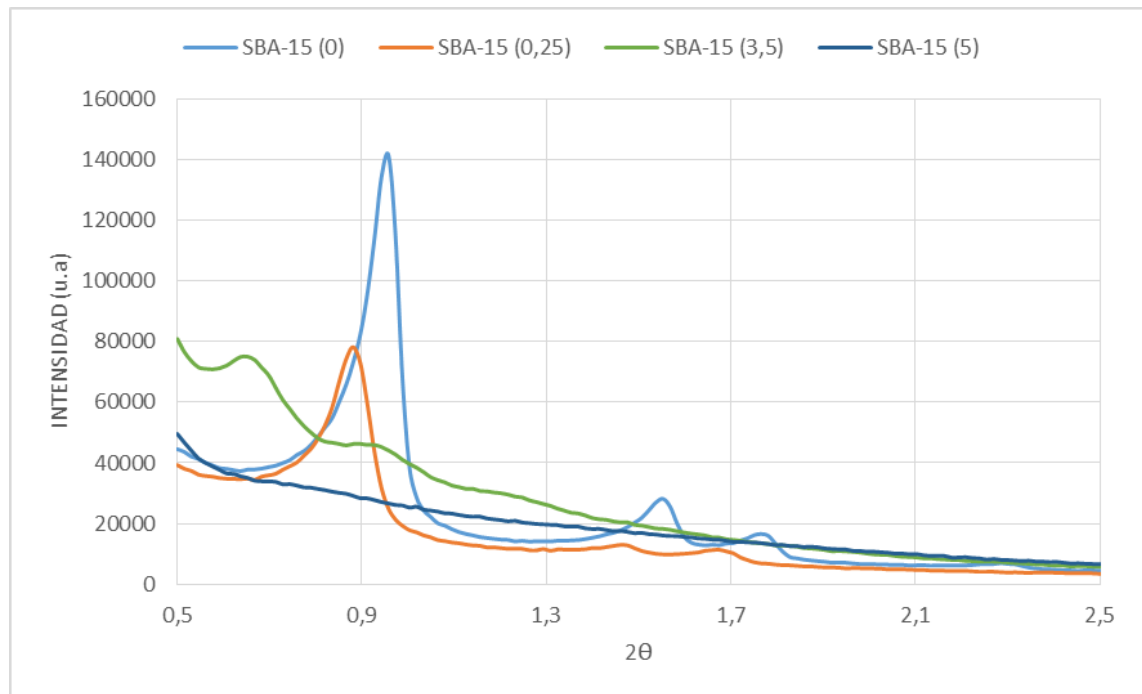
### 4.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES, TEXTURALES Y MORFOLÓGICAS

La Figura 1 presenta los difractogramas de los soportes SBA-15(0), SBA-(0,25), SBA-15(3,5) y SBA-15(5). El difractograma de SBA-15(0) exhibe tres picos que corresponden a los planos  $d(100)$ ,  $d(110)$  y  $d(200)$ , en los ángulos 0,9, 1,6 y 1,8, respectivamente; éstos son característicos de una estructura hexagonal 2-D con grupo espacial  $p6mm$  y su presencia indica que se obtuvo un buen ordenamiento estructural; el parámetro de celda unitario fue calculado con:  $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$  [22] el cual dio un valor de 106,5 Å, encontrándose dentro de los valores reportados en la literatura [6, 30]. El SBA-15(0,25) presenta los mismos planos del SBA-15(0) pero con pérdida en la intensidad y un leve corrimiento de los picos. Para la relación de SBA-15(3,5) se puede visualizar un desplazamiento aún mayor de la curva hacia unos  $\theta$  inferiores a los del SBA-15(0), existiendo pérdida total del plano  $d(200)$ , mientras que los planos  $d(100)$  y  $d(110)$  se observan levemente. Por último, el SBA-15(5) no tiene ningún plano característico de la estructura. A medida que se registra un aumento de la cantidad de hexano, los difractogramas de cada una de las estructuras sintetizadas a partir de la relación de 0,5 comenzaron a presentar una pérdida progresiva de la intensidad, claridad en los picos y corrimiento de la curva, cambiando el patrón normal del SBA-15, este fenómeno continúa hasta el SBA-15(5) donde se pierde totalmente cualquier difracción (los difractogramas de los demás soportes, pueden consultarse en el Anexo A). Los planos más definidos para los materiales modificados con hexano se encontraron en las relaciones de menor concentración.

El valor de los parámetros de celda unitaria ( $a_0$ ) para cada una de las muestras sintetizadas con hexano se encuentran en la Tabla 3; de ellos se puede destacar el incremento de este parámetro a medida que aumenta la relación  $C_6H_{14}/P_{123}$  a excepción del SBA-15(0,25) cuyo valor decrece, por otra lado, para el SBA-15(5) el parámetro de red se ha hecho tan ancho que no se puede evidenciar ningún

plano. La cristalinidad del material se va perdiendo paulatinamente con el incremento del hexano.

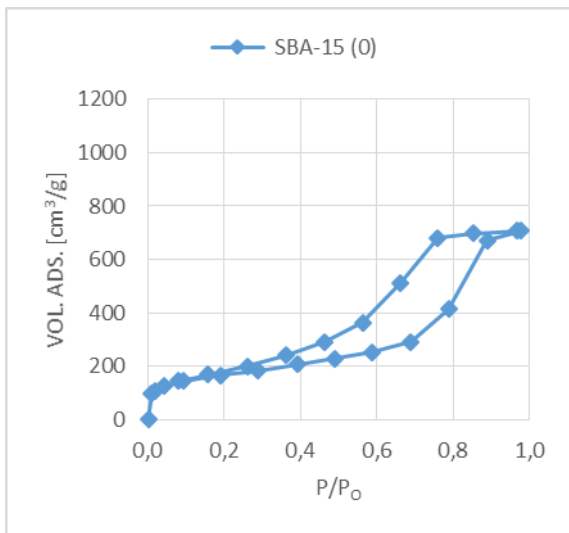
**Figura 1** Sobreposición de los difractogramas.



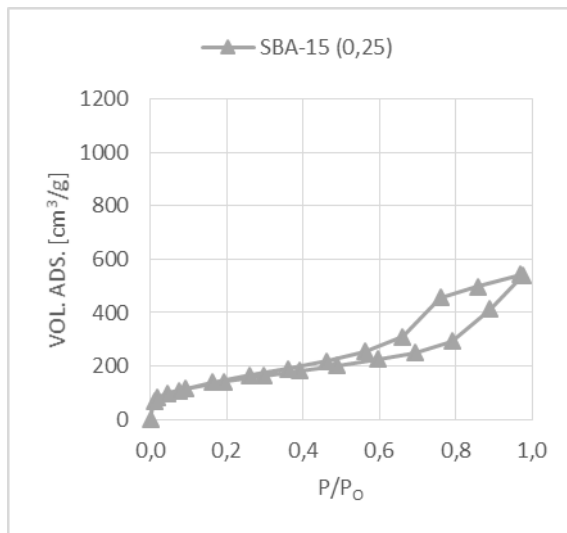
Las pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno se llevaron a cabo para observar los cambios en la textura del SBA-15 con respecto a la incorporación de hexano. Distintas isotermas se muestran en la Figura 2. La isoterma del SBA-15(0) puede ser clasificado dentro de las tipo IV según la clasificación de la IUPAC, con un lazo de histéresis H1, indicando la formación de poros abiertos uniformes no conectados con un gran ordenamiento y una distribución de tamaño estrecha [15]. Los lazos de histéresis desde la menor relación de hexano presentan leves cambios, el más drástico se descubre en el SBA-15(0,25) en donde el comportamiento en forma de “S”, típica de la rama de adsorción para el SBA-15, que corresponde a la condensación capilar en los mesoporos, no se observó con tanta claridad. Por otra parte, la principal diferencia entre los lazos de histéresis de los soportes comprendidos desde SBA-15(0,5) hasta SBA-15(3,5) con el SBA-15(0) es la variación del volumen adsorbido, siendo mayor para el SBA-15(2) y

disminuyendo progresivamente. Las adiciones de hexano por encima de la relación de 0,25 poseen ciclos de histéresis más estrechos. A pesar de la adición del hexano la mesoporosidad no se perdió para ninguno de los SBA-15 modificados. Para ver los lazos individuales de los demás soportes ver el Anexo B.

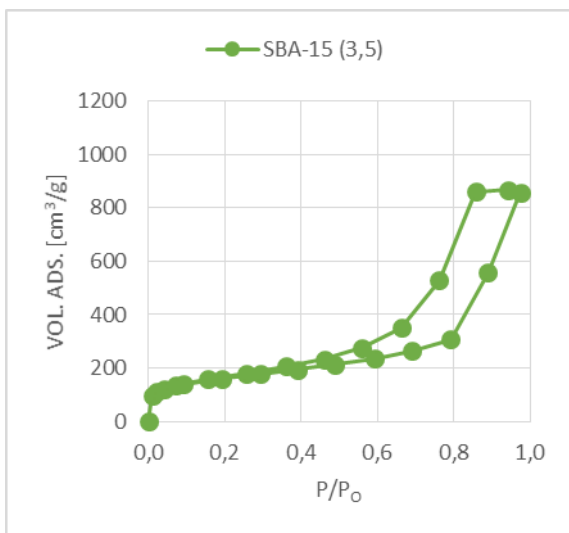
**Figura 2** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>



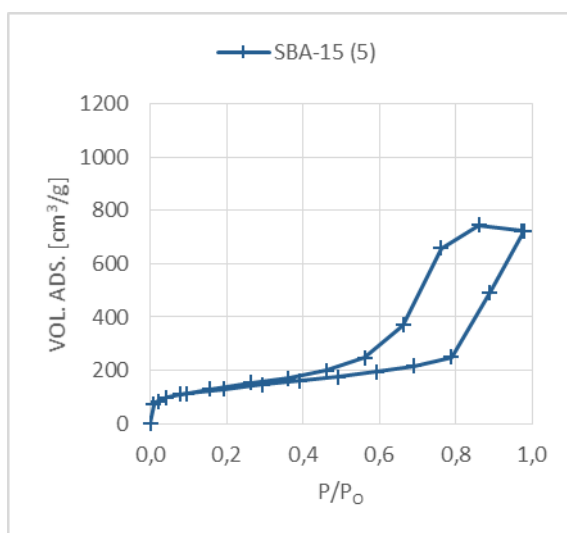
(a)



(b)



(c)



(d)

Las propiedades texturales se encuentran en la tabla 3. El área superficial, diámetro y volumen de poro del SBA-15(0) son 621,3 m<sup>2</sup>/g, 7 nm y 1,1 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente, encontrándose entre los valores reportados por procesos de síntesis similares [9, 13, 23]. Los diámetros de poros aumentan gradualmente desde 7 nm del SBA-15(0) hasta 10,7 nm del SBA-15(3,5). Sin embargo, en el SBA-15(0,25) se presenta un declive en dicho valor, fenómeno que también ocurre con las demás propiedades texturales como son el área superficial y el volumen de poro. El SBA-15(5) presenta una caída significativa de dichos valores. El hexano favoreció el incremento del diámetro de poro como era de esperarse hasta la relación de C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/P<sub>123</sub> de 3,5.

**Tabla 3** Propiedades texturales y estructurales

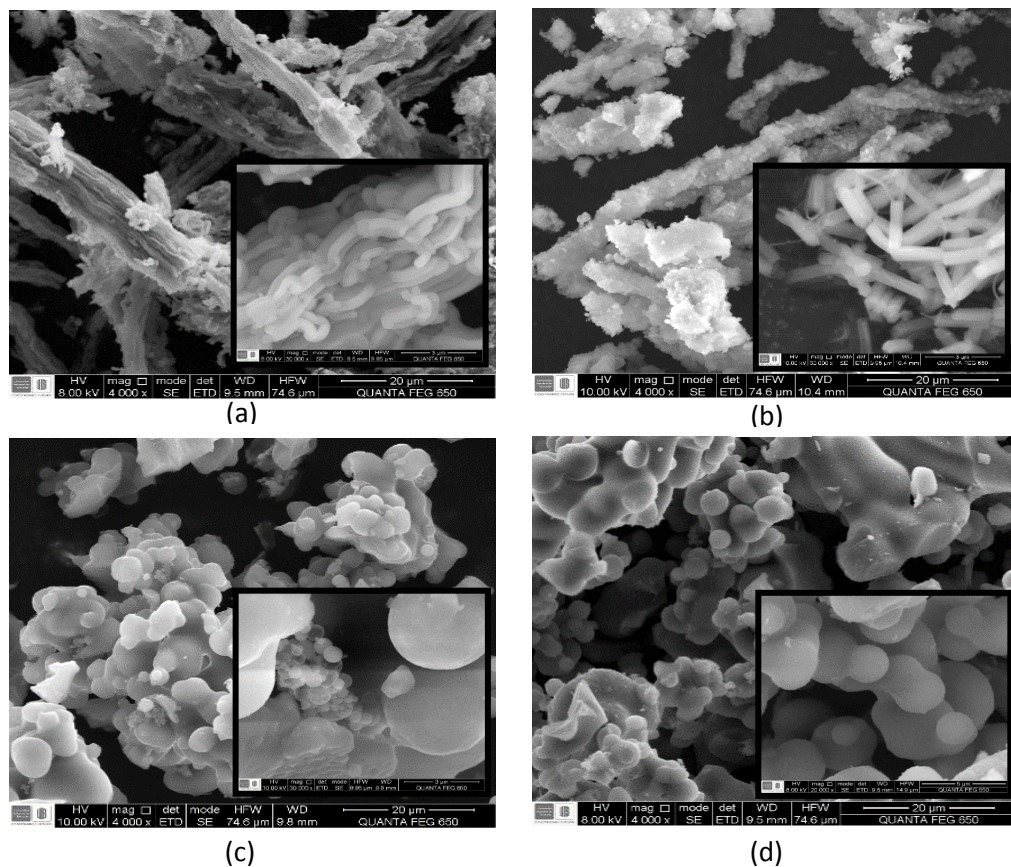
Nombre del soporte	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [nm]	d 100 [nm]	a <sub>o</sub> [nm]
<b>SBA-15 (0)</b>	621,3	1,1	7,0	9,2	10,6
<b>SBA-15 (0,15)</b>	654,6	1,2	7,3	11,0	12,7
<b>SBA-15 (0,25)</b>	529,0	0,8	6,3	10,0	11,6
<b>SBA-15 (0,5)</b>	649,0	1,4	8,9	11,4	13,2
<b>SBA-15 (1)</b>	712,5	1,5	8,7	12,1	14,0
<b>SBA-15 (2)</b>	728,2	1,7	9,5	11,9	13,7
<b>SBA-15 (3,5)</b>	636,0	1,6	10,7	13,5	15,6
<b>SBA-15 (5)</b>	490,0	1,1	9,1	no aplica	no aplica

*S<sub>BET</sub>*=Área específica; *D<sub>p</sub>*=Diámetro promedio de poro; *V<sub>p</sub>*=Volumen de poro;  
*d (100)*= distancia interplanar, *a<sub>o</sub>*=Parámetro de celda unitario.

Las imágenes de SEM de SBA-15 modificado en diferentes valores de relación C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/P<sub>123</sub> se muestran en la Figura 3, este análisis permitieron visualizar los resultados obtenidos por DRX. La imagen SEM del SBA-15(0), indica claramente la formación de partículas alargadas con tamaños relativamente uniformes, esta morfología es típica de materiales mesoporosos tipo SBA-15. El SBA-15(0,25) podría decirse que se encuentra en un estado de transición de la estructura, pues se visualizan cilindros desordenados, partículas redondas y aglomeraciones. A medida que aumenta la cantidad de hexano aparecen formas semiesféricas

compuestos por partículas de múltiples tamaño; estas formas aumentan progresivamente sus dimensiones con el incremento de hexano utilizado para el SBA-15. El hexano afecto considerablemente la estructura y la morfología del material. El SBA-15(0,15) presenta una morfología totalmente indefinida (ver anexo C).

**Figura 3.** Microscopía electrónica de barrido (SEM).



*Muestras: (a). SBA-15(0), (b). SBA-15(0,25), (c). SBA-15(1) y (d). SBA-15(3,5). Escala de 20 y 3 µm.*

De los diferentes análisis realizados a los soportes modificados con hexano se puede apreciar la influencia ejercida por el agente de expansión sobre la estructura, la textura y la morfología del SBA-15. Los análisis de DRX mostraron una pérdida de cristalinidad de los materiales, evidenciada en la reducción progresiva de planos y en el corrimiento de las curvas a medida que aumentó la

cantidad de hexano, lo cual, permite demostrar una deformación importante, en el amplio rango del ordenamiento del SBA-15 [15], tendiendo más a una estructura amorfa, siendo éste el caso del SBA-15(5). Los difractogramas de las muestras cuyas relaciones másicas de  $C_6H_{14}/P_{123}$  se encuentran en el rango de 0 a 0,25 presentaron gráficas muy similares entre sí, ya que se puede detectar la existencia de los 3 planos característicos de la estructura, estas dos relaciones guardan gran similitud al soporte de SBA-15 puro. A partir de la relación de 0,5, la estructura se pierde progresivamente. Así también se prueba la existencia de una relación directa entre el aumento de hexano y el parámetro de red, el cual se hace cada vez más grande, pasando de un valor de 10,6 para el soporte de SBA-15(0) a un valor de 15,6 para el SBA-15(3,5); el SBA-15(5), muestra que el parámetro de red se ha hecho tan ancho que no se puede evidenciar ningún plano.

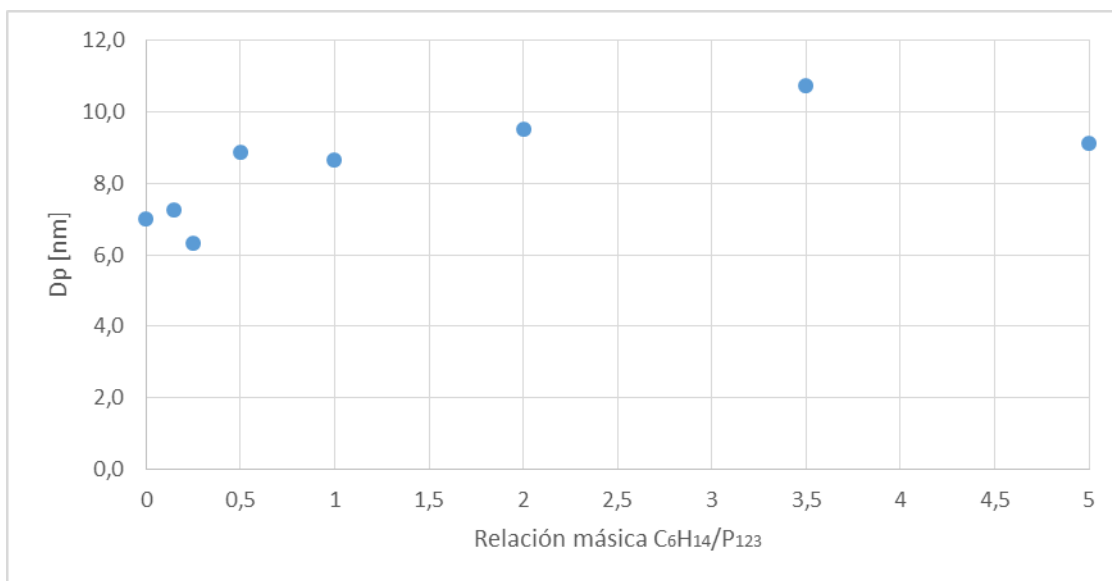
Todos estos cambios estructurales en el SBA-15 son puestos en manifiesto en las imágenes SEM, pasó de ser una estructura hexagonal plana con canales cilíndricos (como en el caso del SBA-15(0)), a formas de aglomeraciones semiesféricas desordenadas, cada vez de mayor tamaño. A pesar de los cambios estructurales, las pruebas texturales evidenciaron una mejora en el diámetro de poro. Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , pese al cambio paulatino en estructura, demostraron que la porosidad del material nunca se perdió, pues siempre se desarrollaron los ciclos de histéresis. Por otra parte, las adiciones de hexano por encima de la relación  $C_6H_{14}/P_{123}$  de 0,25 ocasionan ciclos de histéresis más estrechos. Este fenómeno ayuda a identificar los mayores valores de volumen de poro y área superficial [15], generando que a mayor influencia del hexano mayores propiedades texturales.

De los resultados obtenidos dentro las relaciones estudiadas, vale destacar que hasta el soporte SBA-15(0,25), el hexano alcanza su mayor influencia sobre la estructura del SBA-15 sin modificarla considerablemente. Como se pudo ver en los difractogramas, en las isotermas y en las propiedades texturales; la influencia del hexano sobre el diámetro de poro es positiva hasta la relación  $C_6H_{14}/P_{123}$  de

3,5, dando el valor más elevado, valores posteriores a este, generan la deformación total y la pérdida de cualquier tipo de mejora impulsada por el agente expansor.

El efecto del hexano sobre el diámetro de poro se puede analizar con mayor claridad en la Figura 4, el porcentaje total de incremento del diámetro de poro desde el SBA-15(0) hasta el SBA-15(3,5) es de 52%, este último fue el que obtuvo el mayor valor para esta propiedad; el fenómeno puede ser atribuido a dos factores: el primero es la solubilización del hexano en las partes hidrófobas del copolímero lo cual puede conducir a la dilución del PPO (óxido de polipropileno) y así al hinchamiento de la micelas del copolímero no iónico. Por otra parte la corta longitud de las cadenas de los alcanos permite la fácil introducción de los mismos dentro de las micelas del copolímero permitiendo la expansión de las mismas, como lo explica Moulia *et al* [9]. Sin embargo, los cálculos de textura fueron realizados por el método BJH, sería recomendable para estudios posteriores utilizar un método que se adapte mejor a la forma de los mesoporos del SBA-15 modificado.

**Figura 4** Variación del diámetro de poro respecto a la relación másica  $C_6H_{12}/P_{123}$



## 4.2 FUNCIONALIZACIÓN CON ALUMINIO

### 4.4.1. Elección del soporte

Para la incorporación de Al fue elegido el SBA-15(x) que presentara el mejor diámetro de poro de los modificados con hexano; este valor pertenece al SBA-15(3,5) con un valor de 10,7 nm. Fue necesaria la replicación de los SBA-15(0) y SBA-15(3,5) que fueron seleccionados para evaluar la acidez por medio del método cualitativo de DAPs.

### 4.4.2. Características texturales:

Las isothermas de los materiales funcionalizados (ver anexo D) retienen la mesoporosidad y forma del precursor. Todos los soportes con Al mostraron isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> tipo IV, típicos de las estructuras mesoporosas. Los diámetros y volúmenes de poro no variaron considerablemente por efectos del Al; las áreas de superficie disminuyeron sistemáticamente con la cantidad de Al incorporado (Tabla 4), esta reducción podría deberse a que el método post-síntesis induciría a una degradación parcial de la estructura de los poros por disociación alcalina, ya que la introducción de Al se realizó en medio básico [19]. El Al-SBA-15(0-10) presenta una disminución del 14% del área superficial en comparación con el SBA-15(0), al igual que el Al-SBA-15(3,5-10) con una disminución del 19% del área superficial en comparación con el SBA-15(3,5), situaciones que también son reportadas en la literatura [20].

**Tabla 4** Características texturales del Al-SBA-15(x-y)

NOMBRE DEL SOPORTE	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	D <sub>p</sub> [nm]
Mezcla SBA-15(0)	680,6	1,2	6,9
Al-SBA-15(0 - 40)	666,9	1,1	6,7
Al-SBA-15(0 - 25)	676,7	1,1	6,7
Al-SBA-15(0 - 10)	584,7	1,0	7,0
Mezcla SBA-15(3,5)	546,4	1,6	11,7
Al-SBA-15(3,5 - 40)	576,6	1,6	10,9
Al-SBA-15(3,5 - 25)	446,2	1,3	12,0
Al-SBA-15(3,5 - 10)	440,4	1,3	11,6

*S<sub>BET</sub>*=Área específica; *D<sub>p</sub>*=Diámetro promedio de poro; *V<sub>p</sub>*=Volumen de poro.

### 4.2.3 Resultados de DAPs

La cuantificación de la acidez con la ayuda de la distribución de afinidad protónica para la Al-SBA-15 no se había realizado. En la Tabla 5 se presentan los tipos de grupos OH encontrados para todos los soportes. Los análisis de las mezclas de SBA-15(0) y SBA-15(3,5) revelaron la presencia de 3 grupos: el primero a un rango de pH de 6 el cual está relacionado al grupo silanol; el segundo a un rango pH de 8,8 a 9 correspondiente al grupo siloxano y el tercero ubicado en un pH > 9 el cual se atribuye a la interacción de los grupos siloxano y silanol, obteniéndose todos los sitios característicos de la sílice. Con la adición del Al se encontraron nuevos grupos en pH inferiores a 6.

Los soportes grafeados con Al muestran 3 sitios característicos de la alúmina, los tipo III, IIA y IA, sin embargo los IB y IIB no se presentan pues están fuera del rango de pH utilizado en esta prueba. También se hallan claramente los grupos característicos de la sílice, silanol y siloxano; se localiza un número importante de grupos protonados a pH entre 9 y 10, esto se podría ser ocasionado por la disolución del material [26] o a la formación de sitios silanol-siloxano. El material está compuesto principalmente por sílice, por consiguiente los puntos que pertenecen a este último rango de pH se han cuantificado como grupos silanol-siloxano; todos los materiales presentaron este tipo de grupo.

El soporte de Al-SBA-15(0-10) revela 4 tipos de sitios, tres de ellos característicos de la alúmina que se observan en los siguientes pH: 3,2; 3,7 y 7,3 correspondientes a los sitios tipo III, IIA y IA respectivamente. El soporte de Al-SBA-15(0-25) expone 4 tipos de sitios, los tipo III y IIA encontrados en pH de 3,2 y 3,7, así también se hayan presentes los grupos silanol en un pH de 6,6 y siloxano en un pH de 8,9. En el Al-SBA-15(0-40) se manifiestan 4 tipos de sitios: el primero y segundo de ellos en pH de 3,2 y 3,7, los cuales están relacionados a sitios tipo III y IIA, el tercero y cuarto corresponden a pH de 6,8 y 8,8 característicos de los grupos silanol y siloxano.

**Tabla 5** Cuantificación de los tipos de grupos OH de los soportes medidos por DAP.

SOPORTES	TIPOS DE SITIOS [mmol H+/g cat]					
	III (*pH)	IIA (*pH)	IA (*pH)	Silanol (*pH)	Siloxano (*pH)	Silanol-Siloxano (*pH)
SBA-15(0) mezcla				991,5 (6,5)	270,9 (9,0)	28,0 (9,9)
Al-SBA-15(0-10)	0,4 (3,2)	0,7 (3,7)	0,2 (7,3)			0,01(9,9)
Al-SBA-15(0-25)	8,1 (3,2)	6,7 (3,7)		0,01 (6,6)	0,9 (8,9)	0,04 (9,9)
Al-SBA-15(0-40)	0,5 (3,2)	0,9 (3,7)		1,5 (6,8)	0,9 (8,8)	0,04 (9,9)
SBA-15(3,5)mezcla				0,1 (6,2)	0,4 (8,8)	0,3 (10)
Al-SBA-15(3,5-10)	5,5 (3,2)	1,9 (3,7)			1,8 (8,7)	0,1 (9,6)
Al-SBA-15(3,5-25)	0,2 (3,7)				0,1 (8,7)	0,01 (9,9)
Al-SBA-15(3,5-40)	1,5 (3,2)	1,5 (3,7)		0,5 (6,8)	0,2 (8,9)	0,03 (9,9)

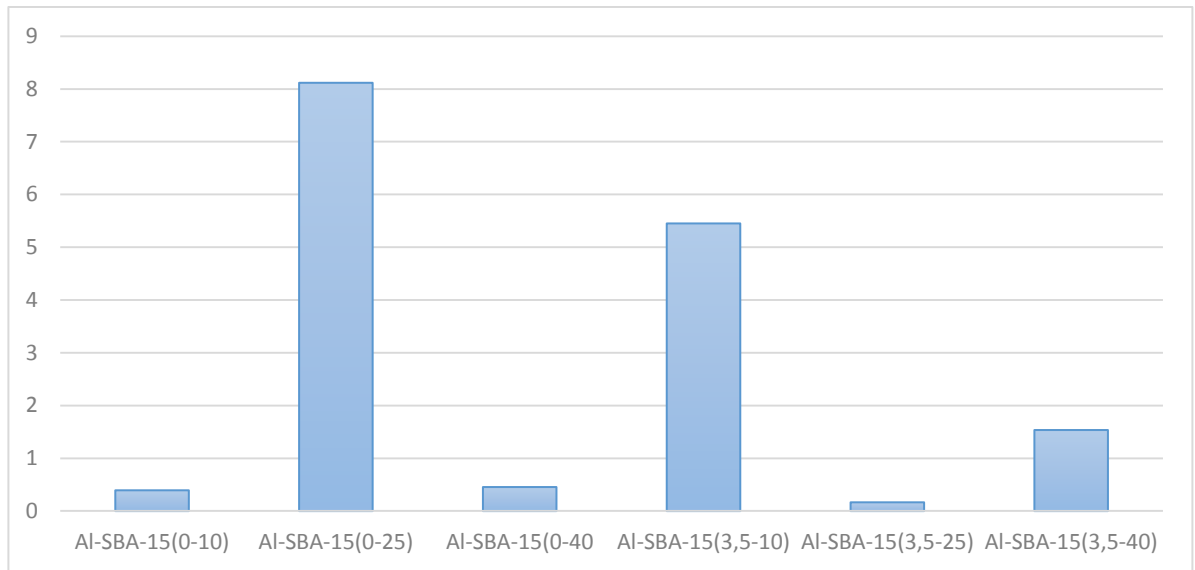
- El “\*” indica el pH en el cual fue encontrado el pico para su cuantificación.

El soporte de Al-SBA-15(3,5-10) presenta 2 tipos de sitios en pH de: 3,2 y 3,7 correspondientes a los sitios tipo III y IIA respectivamente, y otro grupo siloxano en un pH de 8,7. En el soporte de Al-SBA-15(3,5-25), el tipo III se halla en un pH de 3,7 y un grupo siloxano en 8,7. El Al-SBA-15(3,5-40) revela 4 tipos de sitios, los III y IIA en un pH de 3,2 y 3,7, así también se hallaron presentes los grupos silanol en un pH de 6,8 y siloxano en un pH de 8,9. En el Anexo E están todas las curvas individuales.

El sitio tipo III formado por el Al corresponde al de mayor fuerza ácida entre la gama de sitios promovidos en el soporte, por esta razón se ubicara como principal indicador de la acidez en los soportes modificados y grafeados; como se puede visualizar en la Figura 5 los que presentaron mayor ganancia en fuerza ácida fueron el de Al-SBA-15(0-25) y Al-SBA-15(3,5-10), quienes generaron mayores

concentraciones de sitios tipo III los cuales exhiben fuerzas ácidas fuertes. Las diferencias entre los soportes sin modificar y modificados con hexano podría atribuirse a la variación estructural entre ambos soportes o a las condiciones utilizadas para el análisis.

**Figura 5.** Diagrama de cuantificación sitios ácidos tipo III para los soportes.



## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizó y analizó las propiedades del soporte SBA-15 modificado con diferentes relaciones de hexano/copolímero tribloque Pluronic P<sub>123</sub>; se demostró que el hexano afecta la morfología y la cristalinidad del SBA-15 cuando se adiciona en relaciones superiores a 0,25 y favorece las propiedades texturales hasta una relación de 3,5, sin que la estructura sufra un colapso total, logrando un incremento en el diámetro de poro cercano al 52%.

Se logró la generación de nuevos sitios ácidos dentro de la superficie del SBA-15 con la utilización del método de grafeo. Los soportes de Al-SBA-15(0-25) y Al-SBA-15(3,5-10) lograron la mayor fuerza ácida, lo cual se evidenció con un aumento significativo de los sitios ácidos tipo III en comparación con los demás soportes.

Se recomienda para estudios posteriores para la cuantificación de las propiedades texturales, específicamente el volumen y la distribución de tamaño de poro utilizar un método de cálculo diferente del BJH, que el objetivo de describir más fielmente la mesoporosidad del SBA-15 modificado. Así también, realizar la cuantificación de la acidez por otro método para ampliar la solvencia de los resultados de DAPs.

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Leliveld, R., Eijsbouts, S.; How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catalysis Today* 130 (2008) 183-189.
- [2] Chena, W., Zhaoa, Q., Linb, H., Yanga, Y., Mouc, C., Liua, S.; Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect; *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 209-218.
- [3] Halacheva, T., Navaa, R., Dimitrovb, L.; Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene; *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 111-117.
- [4] Byambajav, E., Ohtsuka, Y.; Hydrocracking of asphaltene with metal catalysts supported on SBA-15; *Applied Catalysis A: General*, 252 (2003) 193-204.
- [5] Rayo, P., Ramírez, J. Rana, M., Ancheyta, J., Aguilar-Elguézabal, A.; Effect of the Incorporation of Al, Ti, and Zr on the Cracking and Hydrodesulfurization Activity of NiMo/SBA-15 Catalysts; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 1242–1248.
- [6] Cao, L., Kruk, M.; Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 357 (2010) 91–96.
- [7] Trong, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C., Kaliaguine, S.; Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 545–602.
- [8] Launay, F., B. Jarry, B., Bonardet, J.L.; Catalytic activity of mesoporous Ga-SBA-15 materials in  $\alpha$ -pinene isomerisation: similarities and differences with Al-SBA-15 analogues; *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 132-138.

- [9] Moulia, 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.
- [10] Sampieri, A., Pronier, S., Blanchard, J., Breysse, M., Brunet, S., Fajerweg, K., Louis, C., Pérot, G.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS<sub>2</sub>/MCM-41 and MoS<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO<sub>3</sub>; *Catalysis Today* 107–108 (2005) 537–544.
- [11] Zhang, D., Duan, A., Zhao, Z., Wang, X., Jiang, G., Liu, J., Wang, C., Jin, M.; Synthesis, characterization and catalytic performance of meso-microporous material Beta-SBA-15-supported NiMo catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene; *Catalysis Today* 175 (2011) 477–484.
- [12] Dhar, G., Kumaran, G., Kumar, M., Rawat, K., Sharma, L., Raju, B., Rao, K.; Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts; *Catalysis Today* 99 (2005) 309–314
- [13] Boahene, P., Soni, K., Dalai, A., 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.
- [14] Cao, L., Kruk, M.; Short synthesis of ordered silicas with very large mesopores; *RSC Advances* 4 (2014) 331–339.
- [15] 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
- [16] Zhengwei, J., Xiaodong, W., Xiuguo, C.; Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316 (2008) 27–36

- [17] Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B., Marichal, C.; Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica; *Microporous and Mesoporous Materials*, 153 (2012) 100–114.
- [18] Ojeda, O., Rincón, S.; Análisis de la influencia de la relación Si/(Si+Al) en la reactividad de dibenzotiofeno sobre catalizadores Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Colombia, 2014. Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander CICAT.
- [19] Dragoi, B., Dumitriu, E., Guimon, C., Auroux, A.; Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation; *Microporous and Mesoporous Materials* 121 (2009) 7–17.
- [20] Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J., 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.
- [21] Wu, S., Huang, J., Wu, T., Song, K., Wang, H., Xing, L., Xu, H., Xu, Ling., Guan, J., Kan, Q.; Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Mesoporous Al-SBA-15 for Tert-butylation of Phenol; *Chinese Journal of Catalysis* (27) 9-14.
- [22] Gutiérrez-Tinoco, O., Romero-Moreno, K., Leocadio-Cerón, E., Fuentes-Zurita, E., Klimova-Berestneva, T.; Soportes SBA-15 modificados con ti y zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda; *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2006) 179-187.
- [23] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Stucky G., (1998). "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores". *Science*, volumen 279,548-552.

- [24] Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A.. Proton Affinity Distributions of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides and their relationship to catalyst Activities for 1-Butene Isomerization. *J. Catal.* 157 (1995) 244-258.
- [25] Rudzinski. W, Jagiello. J, Grillet. Y; Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evolution of the absorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *J. Colloid interface sci.* 1982, 87 487-491.
- [26] Bandosz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A.; Porosity and Surface Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 347-353.
- [27] Knözinger, R.P.H; Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.* 17:1 (1978) 31-70.
- [28] ILER, R.K.; The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. *Soil Science*, 80 (1955) 86.
- [29] Acevedo, G.A.; Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el metodo de distribución de afinidad protonica (PADs). Colombia, 2009. Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT. 9.
- [30] Ramaswamy, V., Shah, P., Lazar, K., Ramaswamy, A.; Synthesis, characterization and catalytic activity of Sn-SBA-15 mesoporous molecular sieves; *Catal Surv Asia* 12 (2008) 283-309.

## BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, G.A.; Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el metodo de distribución de afinidad protonica (PADs). Colombia, 2009. Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT. 9.

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

Bandosz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A.; Porosity and Surface Acidity of SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 347-353.

Benamor, T., Vidal, L., Lebeau, B., Marichal, C.; Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica; *Microporous and Mesoporous Materials*, 153 (2012) 100–114.

Boahene, P., Soni, K., Dalai, A., 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.; Hydrocracking of asphaltene with metal catalysts supported on SBA-15; *Applied Catalysis A: General*, 252 (2003) 193-204.

Cao, L., Kruk, M.; Short synthesis of ordered silicas with very large mesopores; *RSC Advances* 4 (2014) 331-339.

Cao, L., Kruk, M.; Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 357 (2010) 91–96.

Chena, W., Zhaoa, Q., Linb, H., Yanga, Y., Mouc, C., Liua, S.; Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect; *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 209-218.

Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A.. Proton Affinity Distributions of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides and their relationship to catalyst Activities for 1-Butene Isomerization. *J. Catal.* 157 (1995) 244-258.

Dhar, G., Kumaran, G., Kumar, M., Rawat, K., Sharma, L., Raju, B., Rao, K.; Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts; *Catalysis Today* 99 (2005) 309–314

Dragoi, B., Dumitriu, E., Guimon, C., Auroux, A.; Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation; *Microporous and Mesoporous Materials* 121 (2009) 7–17.

Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J., 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.

Gutiérrez-Tinoco, O., Romero-Moreno, K., Leocadio-Cerón, E., Fuentes-Zurita, E., Klimova-Berestneva, T.; Soportes SBA-15 modificados con ti y zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda; *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5 (2006) 179-187.

Halacheva, T., Navaa, R., Dimitrovb, L.; Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/Ti-HMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene; *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 111-117.

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

Knözinger, R.P.H; Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.* 17:1 (1978) 31-70.

Launay, F., B. Jarry, B., Bonardet, J.L.; Catalytic activity of mesoporous Ga-SBA-15 materials in  $\alpha$ -pinene isomerisation: similarities and differences with Al-SBA-15 analogues; *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 132-138.

Leliveld, R., Eijsbouts, S.; How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catalysis Today* 130 (2008) 183-189.

Moulia, 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.

Ojeda, O., Rincón, S.; Análisis de la influencia de la relación Si/(Si+Al) en la reactividad de dibenzotiofeno sobre catalizadores Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Colombia, 2014. Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander CICAT.

Ramaswamy, V., Shah, P., Lazar, K., Ramaswamy, A.; Synthesis, characterization and catalytic activity of Sn-SBA-15 mesoporous molecular sieves; *Catal Surv Asia* 12 (2008) 283–309.

Rayo, P., Ramírez, J. Rana, M., Ancheyta, J., Aguilar-Elguézabal, A.; Effect of the Incorporation of Al, Ti, and Zr on the Cracking and Hydrodesulfurization Activity of NiMo/SBA-15 Catalysts; *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1242–1248.

Rudzinski. W, Jagiello. J, Grillet. Y; Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evolution of the absorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *J. Colloid interface sci.* 1982, 87 487-491.

Sampieri, A., Pronier, S., Blanchard, J., Breysse, M, Brunet, S., Fajerweg, K., Louis, C., Pérot, G.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on MoS<sub>2</sub>/MCM-41

and MoS<sub>2</sub>/SBA-15 catalysts prepared by thermal spreading of MoO<sub>3</sub>; *Catalysis Today* 107–108 (2005) 537–544.

Trong, D., Desplandier-Giscard, D., Danumah, C., Kaliaguine, S.; Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 545–602.

Wu, S., Huang, J., Wu, T., Song, K., Wang, H., Xing, L., Xu, H., Xu, Ling., Guan, J., Kan, Q.; Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Mesoporous Al-SBA-15 for Tert-butylation of Phenol; *Chinese Journal of Catalysis* (27) 9-14.

Zhang, D., Duan, A., Zhao, Z., Wang, X., Jiang, G., Liu, J., Wang, C., Jin, M.; Synthesis, characterization and catalytic performance of meso-microporous material Beta-SBA-15-supported NiMo catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene; *Catalysis Today* 175 (2011) 477– 484.

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

Zhengwei, J., Xiaodong, W., Xiuguo, C.; Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316 (2008) 27–36

## ANEXOS

### ANEXO A: XDR de las muestras de SBA-15 preparadas con agente de expansión micelar.

Figura 6. Sobreposición de los difractogramas para todos los soportes SBA-15(X).

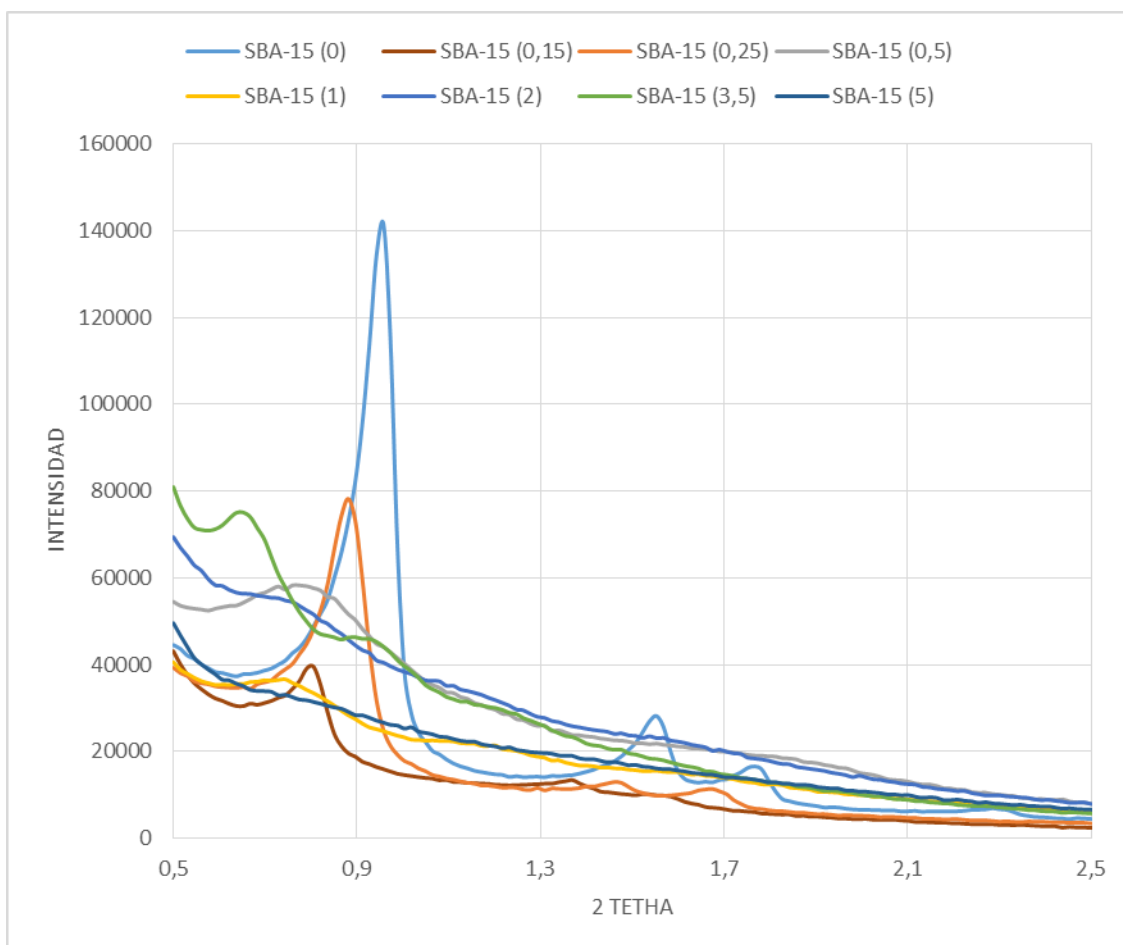


Figura 7. Difractograma soporte SBA-15(0).

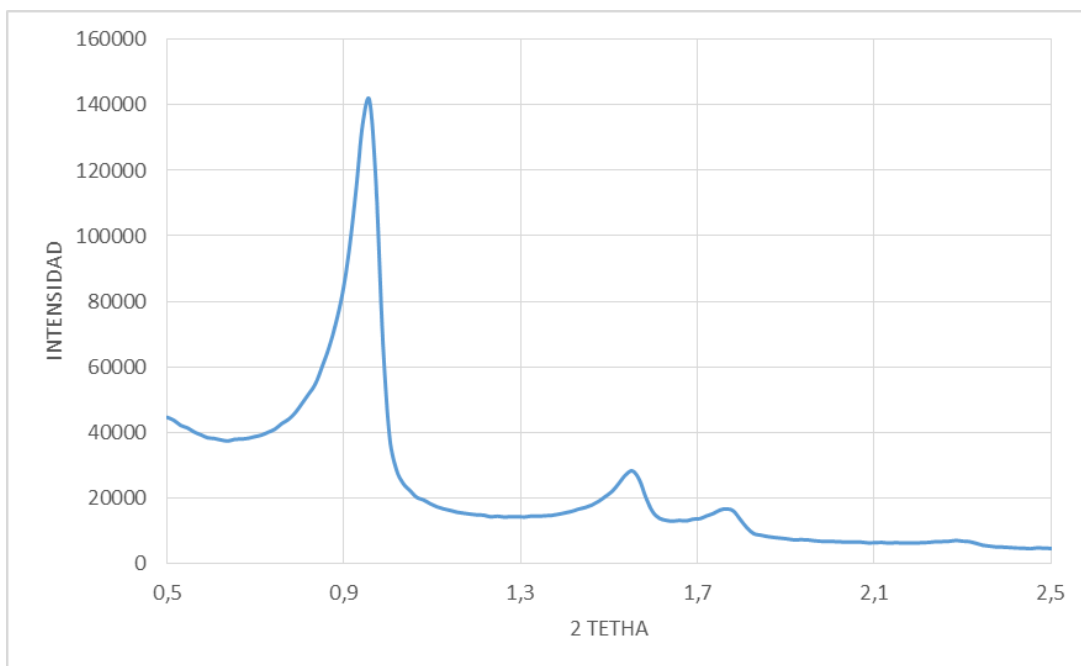


Figura 8. Difractograma soporte SBA-15(0,15).

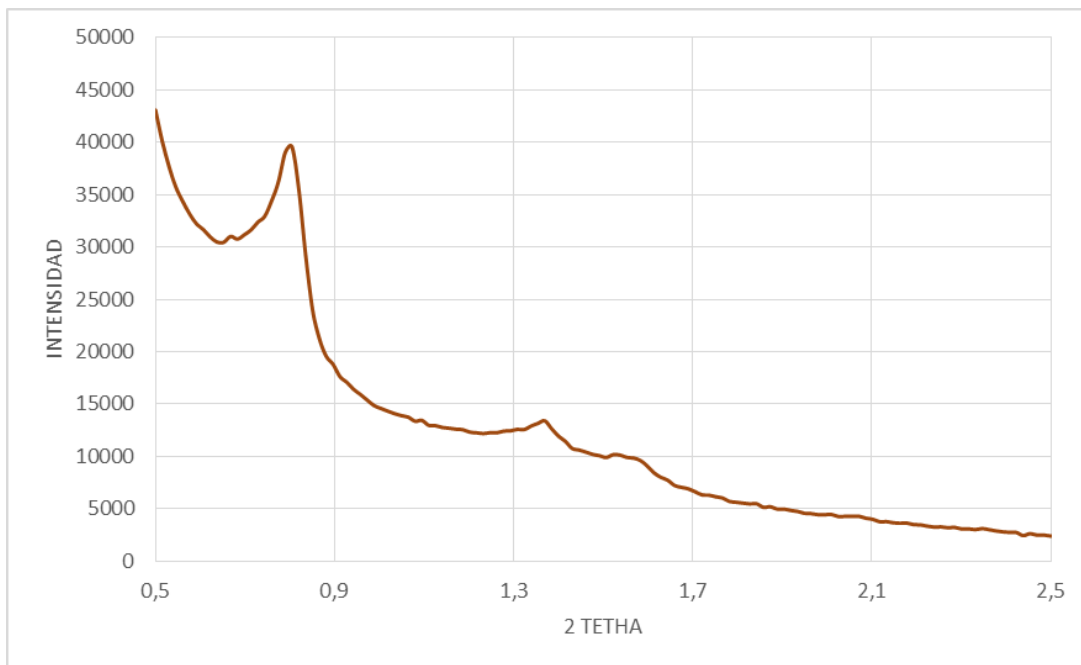


Figura 9. Difractograma soporte SBA-15(0,25).

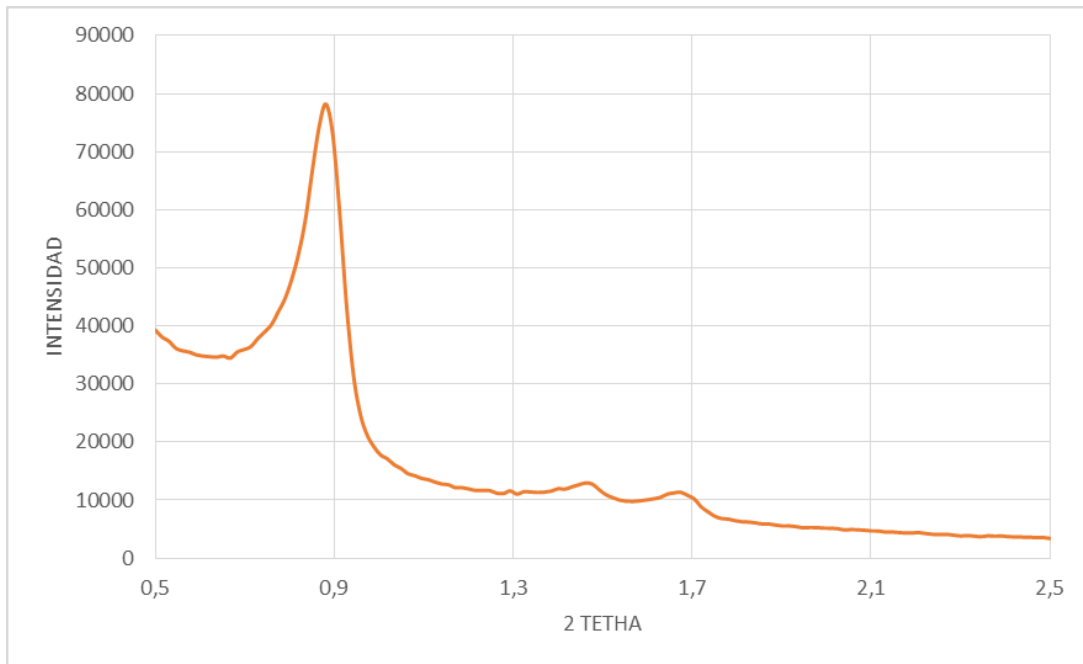


Figura 10. Difractograma soporte SBA-15(0,5).

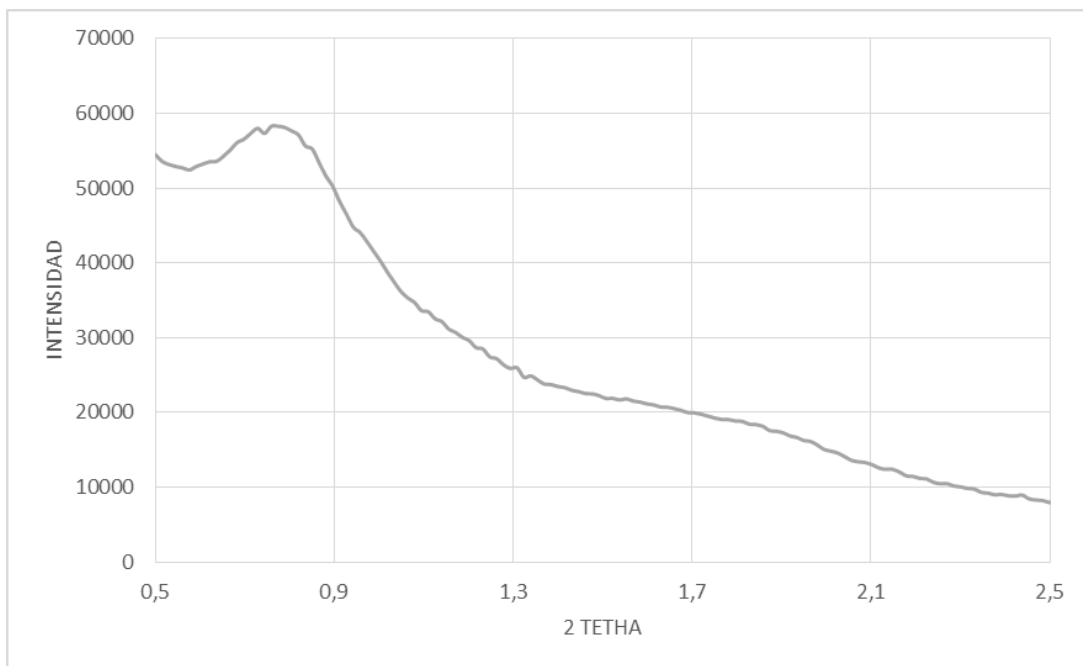


Figura 11. Difractograma soporte SBA-15(1).

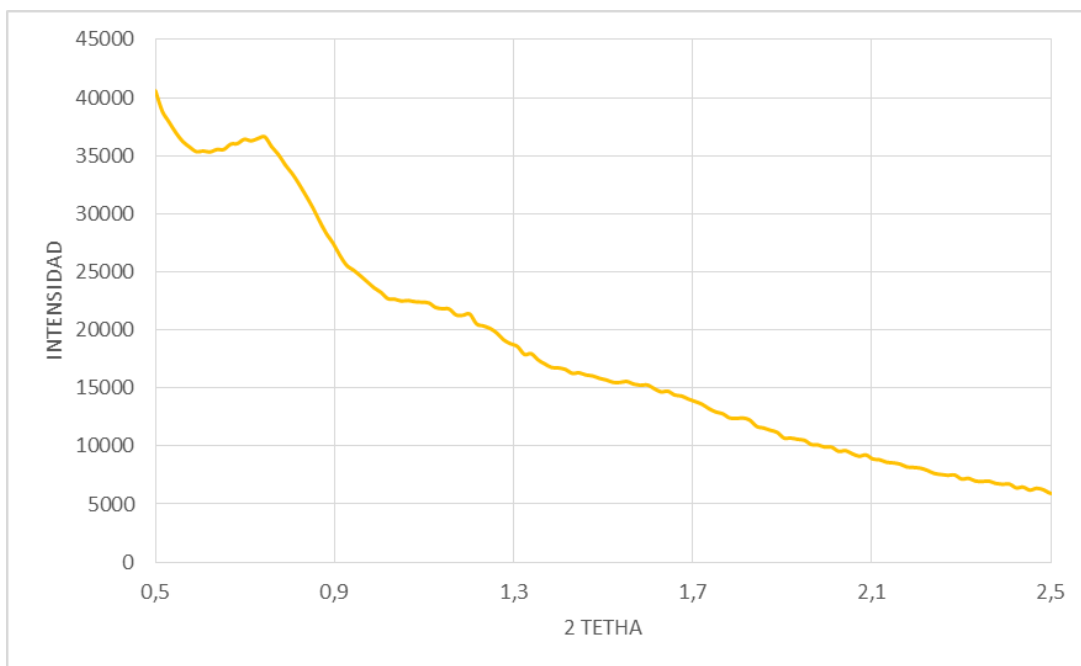


Figura 12. Difractograma soporte SBA-15(2).

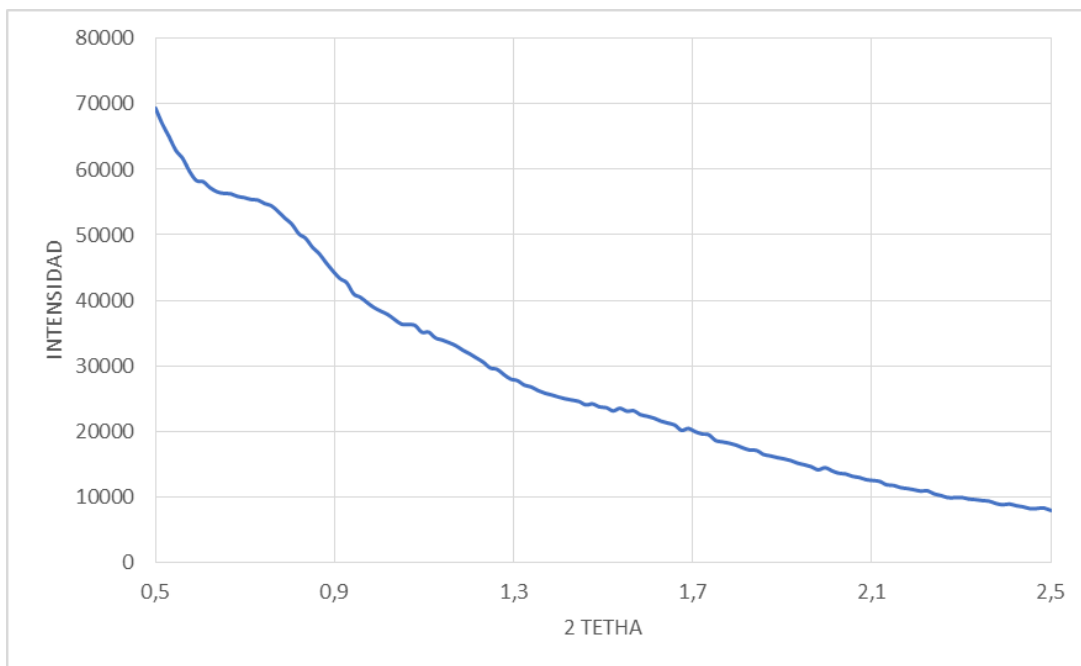


Figura 13. Difractograma soporte SBA-15(3,5).

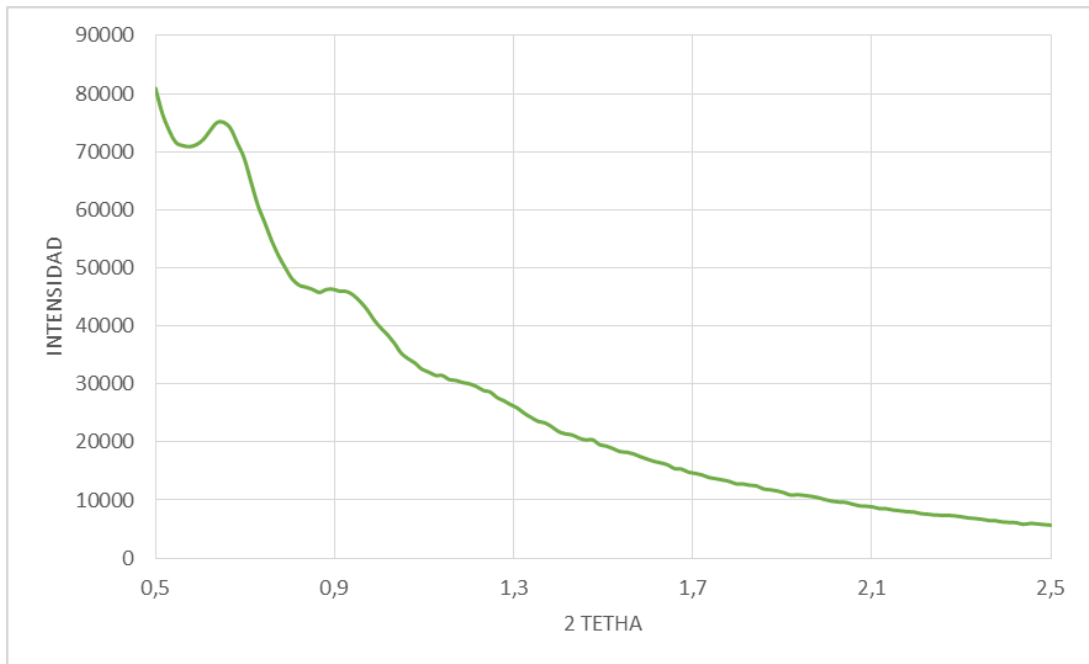
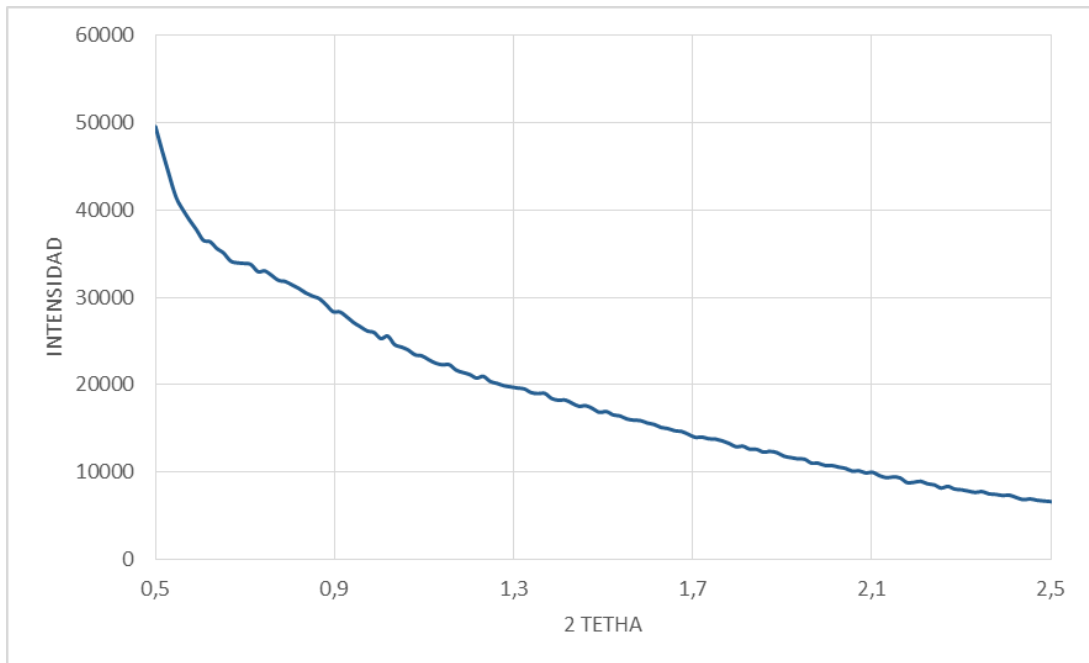


Figura 14. Difractograma soporte SBA-15(5).



## ANEXO B: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el SBA-15 modificado con hexano

Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del soporte SBA-15(0,15).

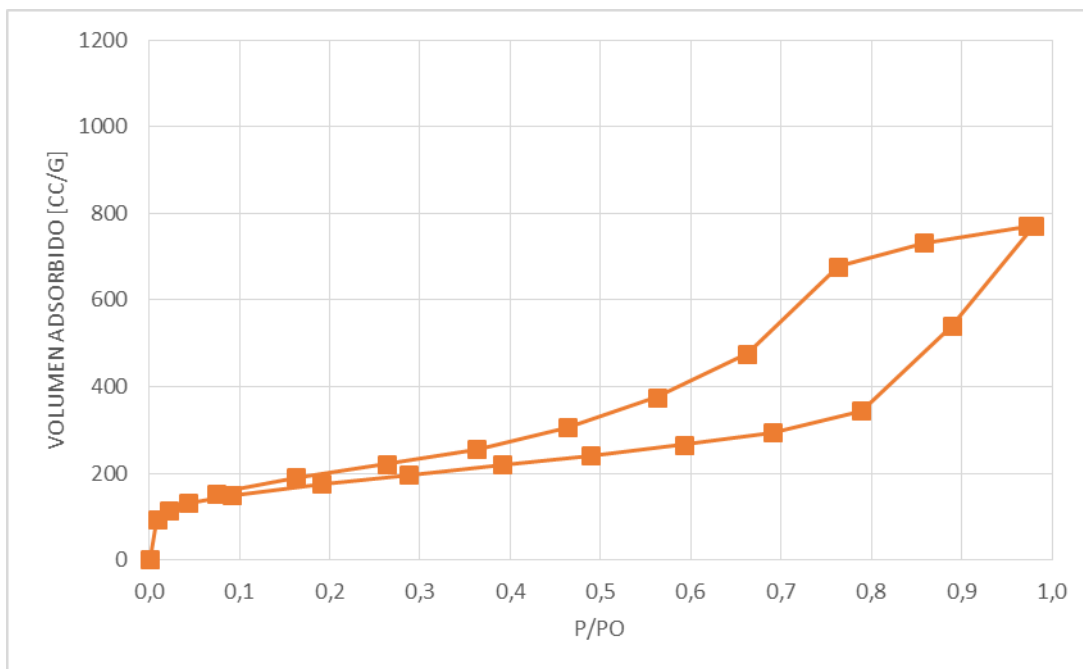


Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del soporte SBA-15(0,5).

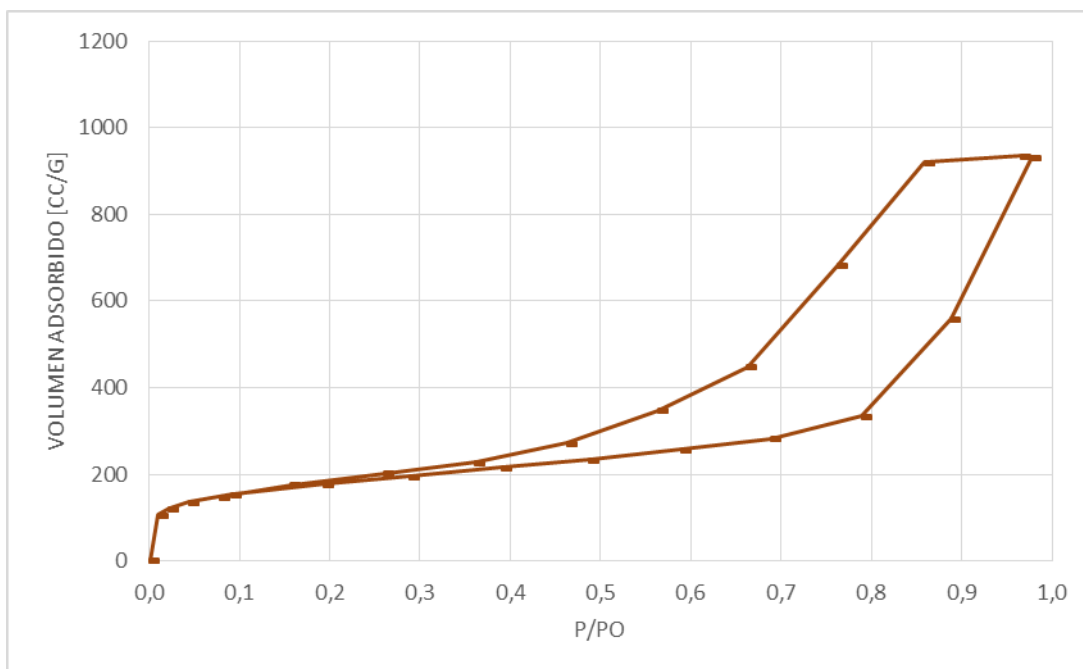


Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción de N2 del soporte SBA-15(1).

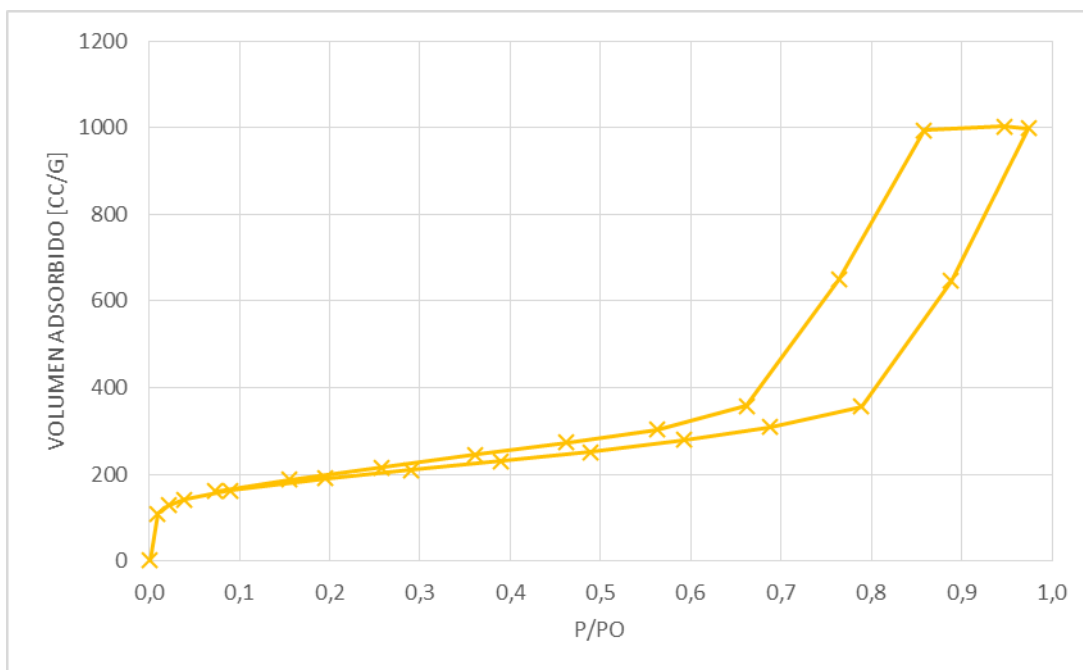
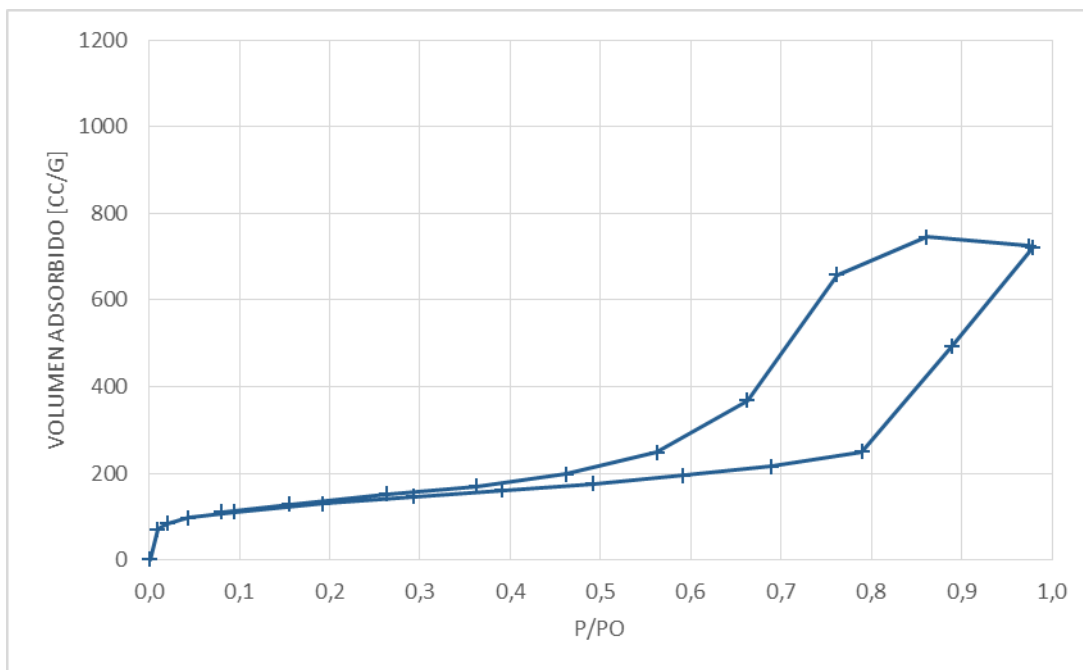
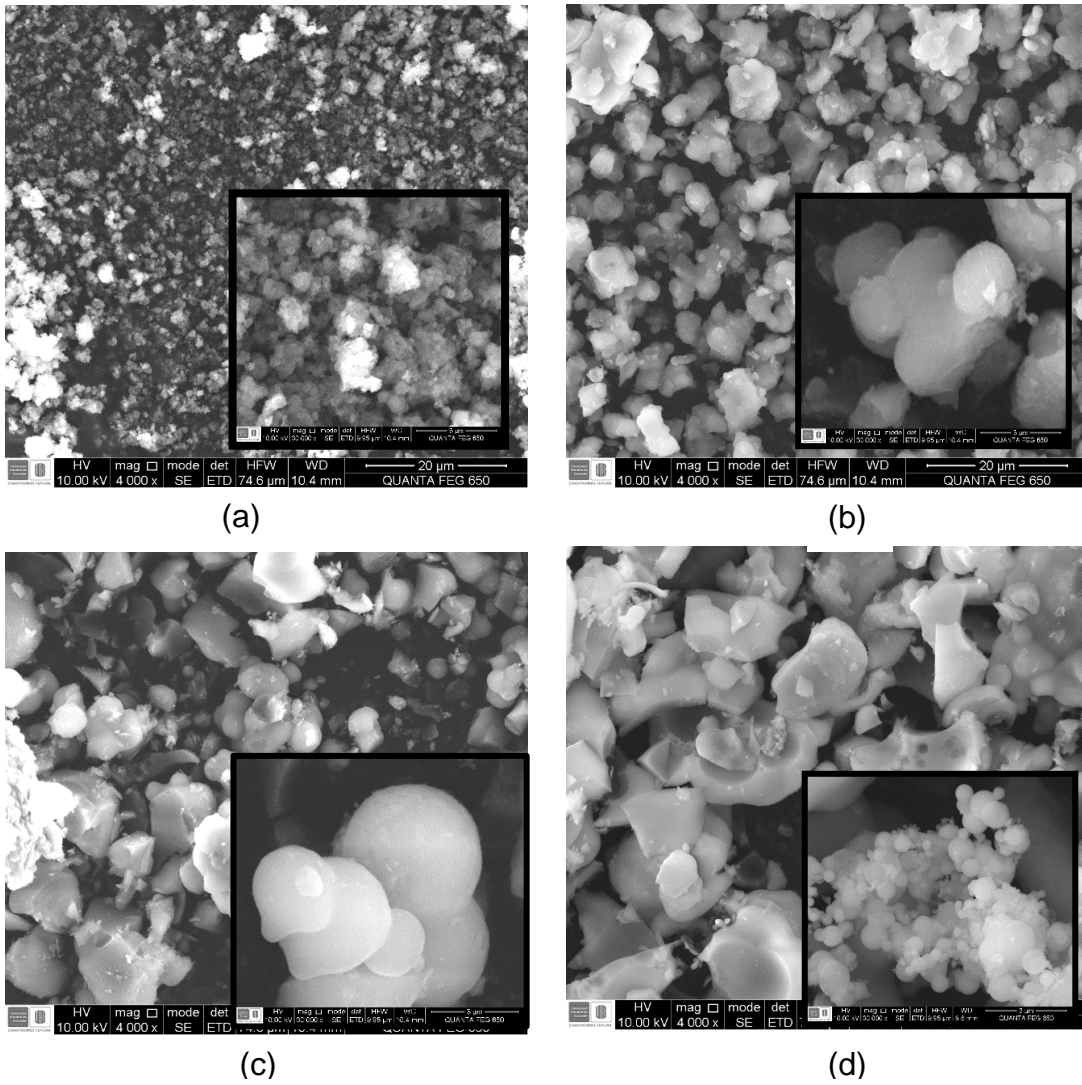


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de N2 del soporte SBA-15(5).



## ANEXO C: Imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM

Figura 19. Microscopía electrónica de barrido (SEM).



Muestras: a). SBA-15(0,15), b) SBA-15(0,5), c) SBA-15(2) y d) SBA-15(5).

## ANEXO D: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para el Al-SBA-15(x-y).

Figura 20. Sobreposición de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

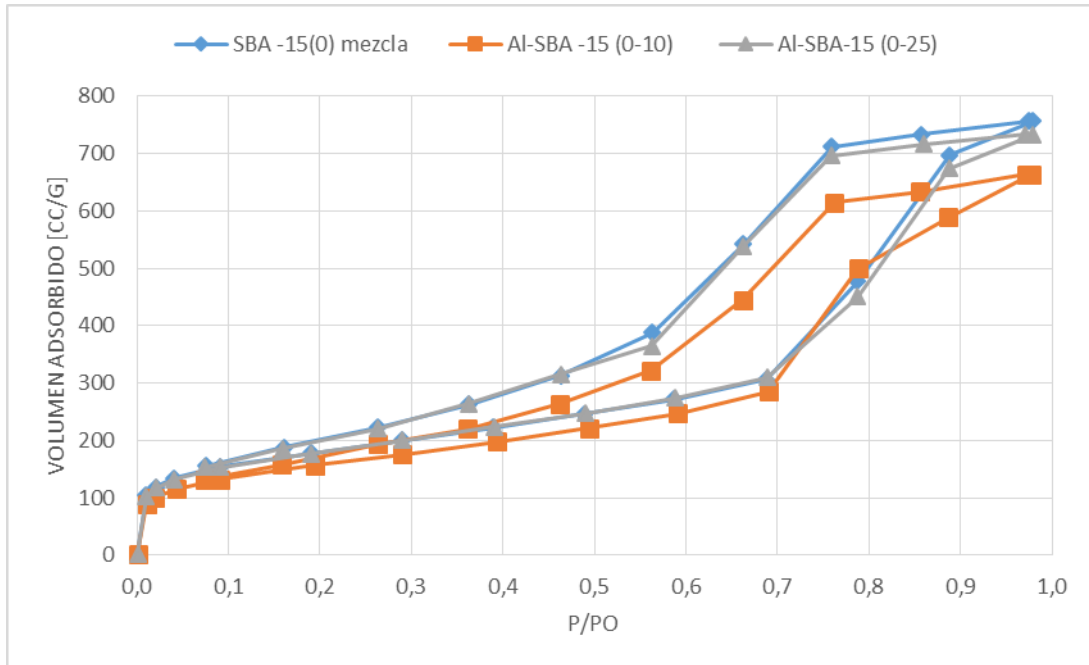
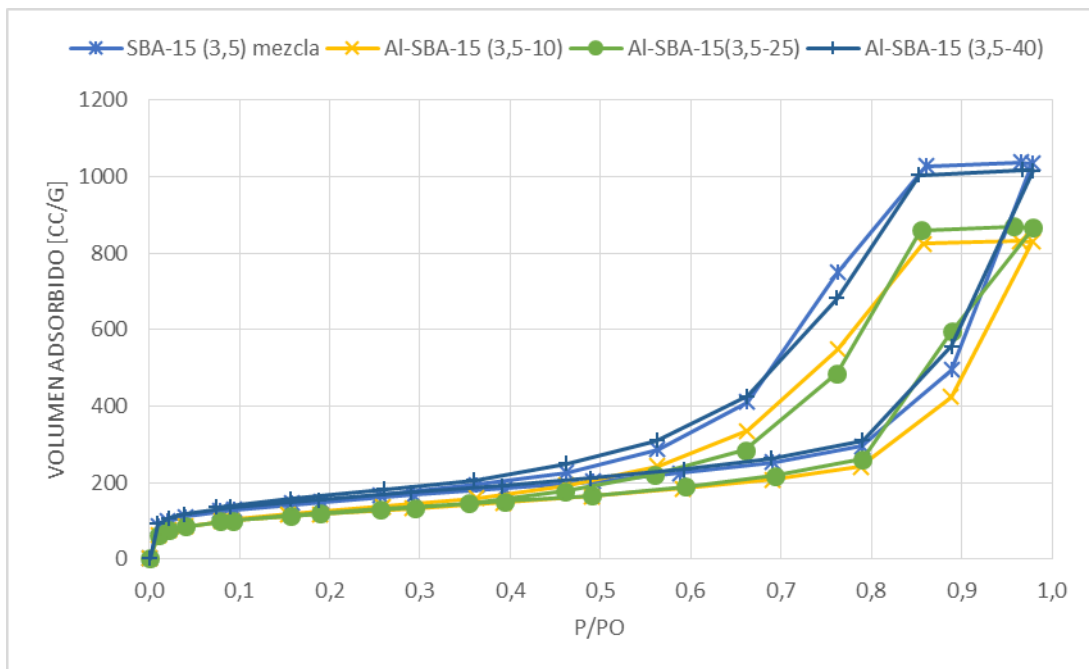


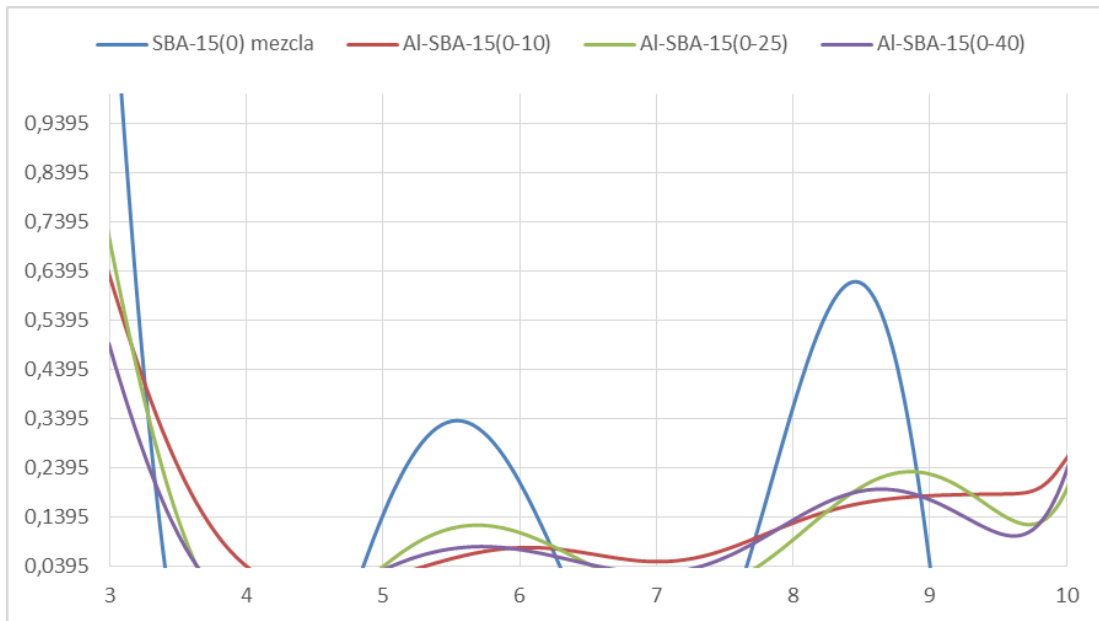
Figura 21. Sobreposición de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.



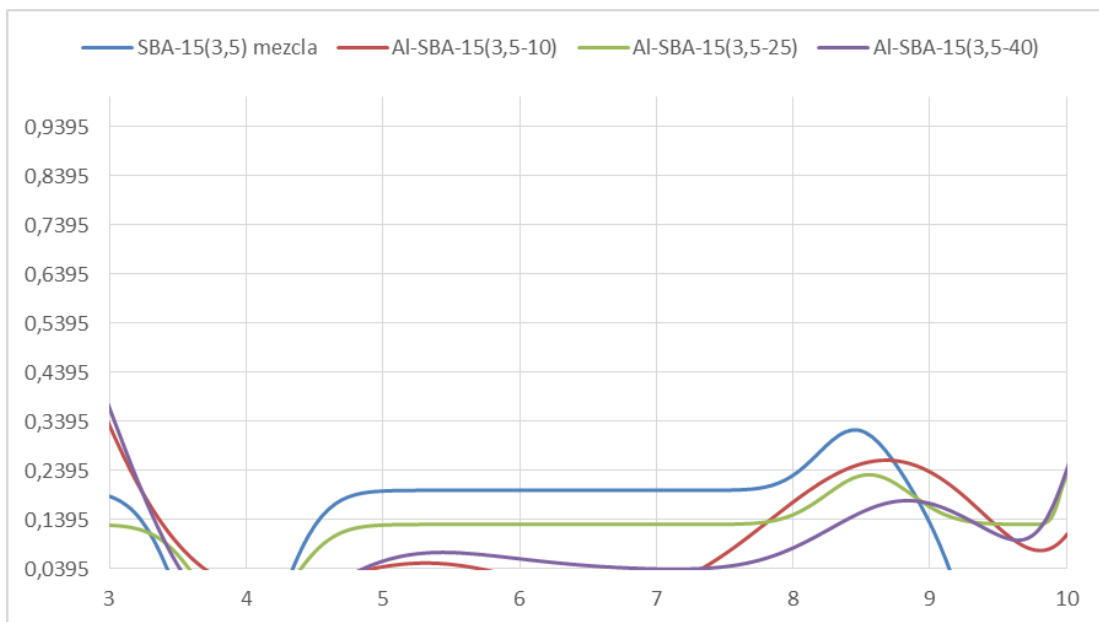
## ANEXO E. Curvas DAP soportes funcionalizados con Al.

Figura 22. Curvas de Distribución de Afinidad Protónica DAPs

a)



b)



Graficas: (a). Sobreposición de soportes SBA-15(0) grafeados con Al (b). Sobreposición de soportes Al-SBA-15(3,5) grafeado con Al.

Figura 23. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(0)

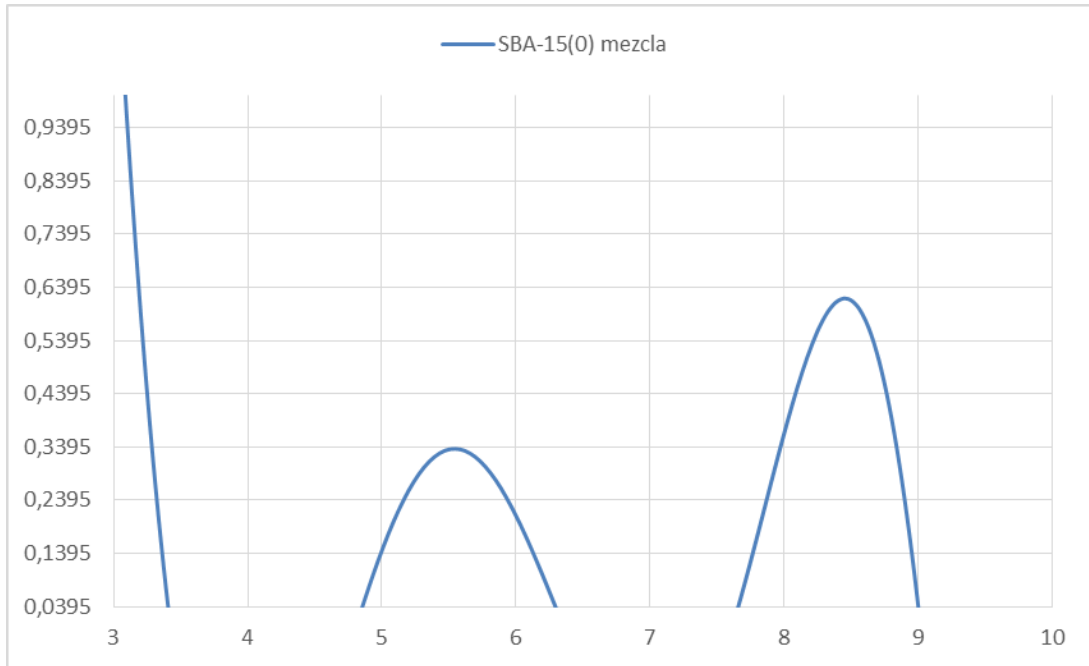


Figura 24. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(0-10)

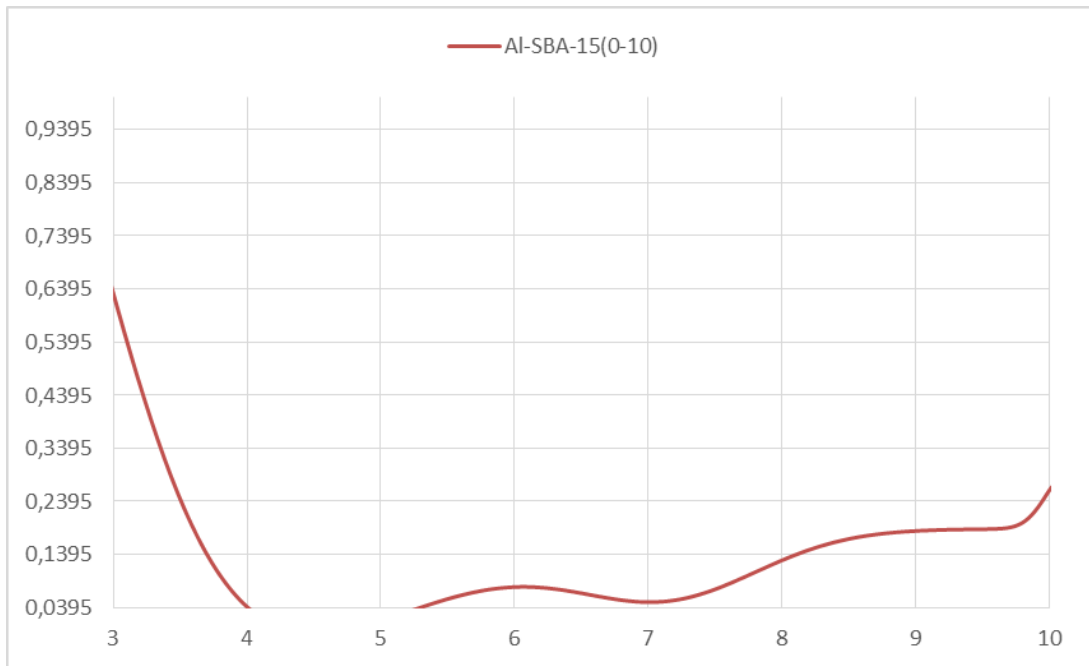


Figura 25. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(0-25)

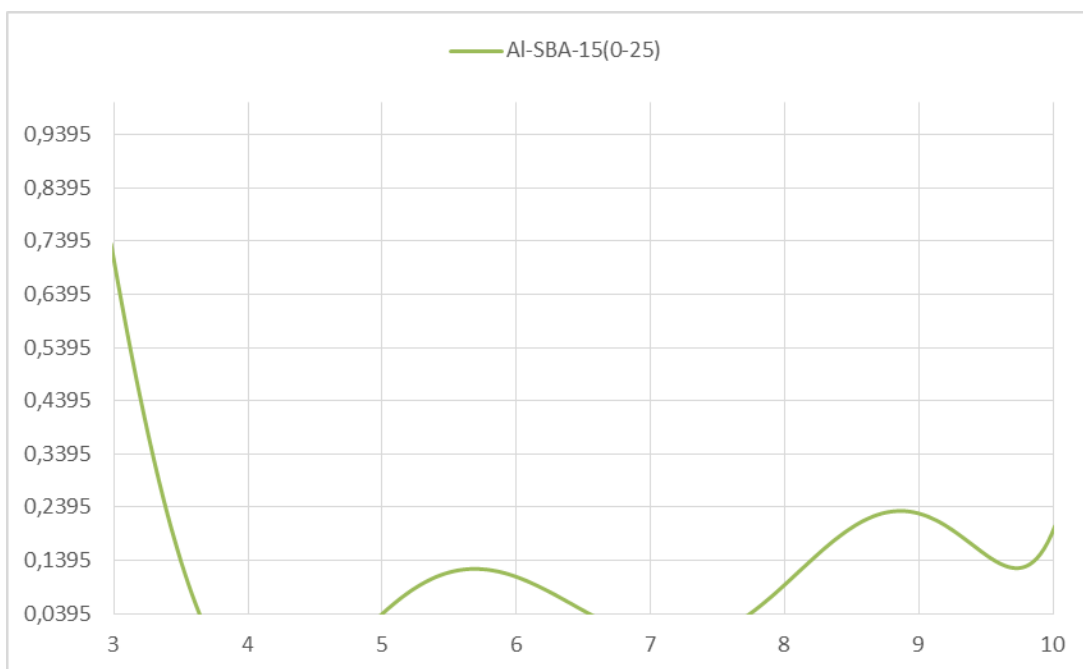


Figura 26. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(0-40)

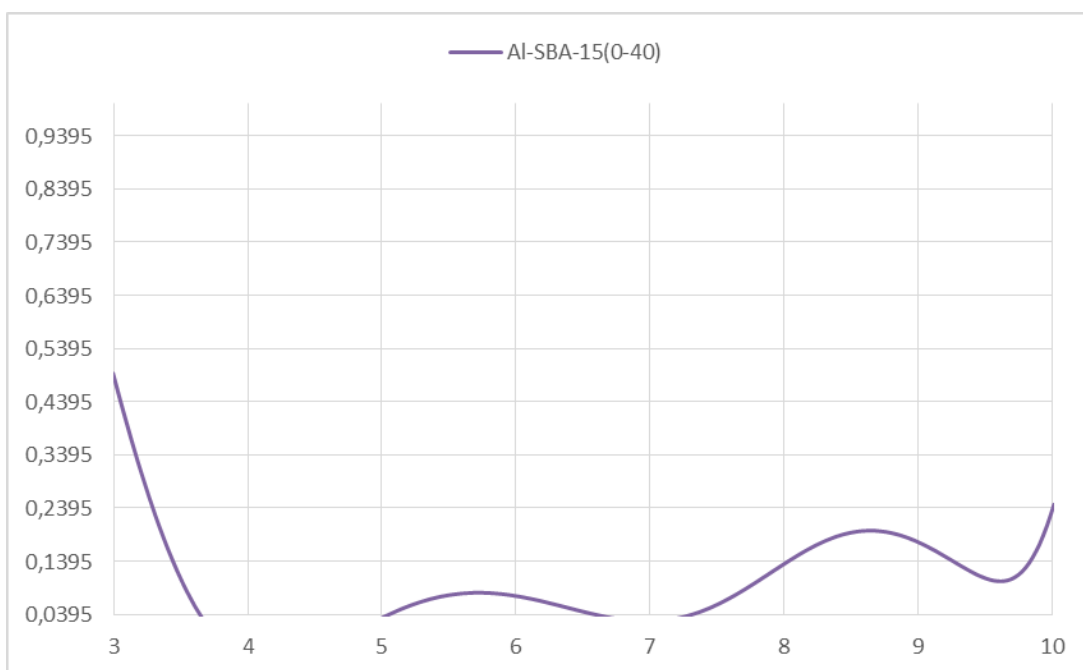


Figura 27. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(3,5)

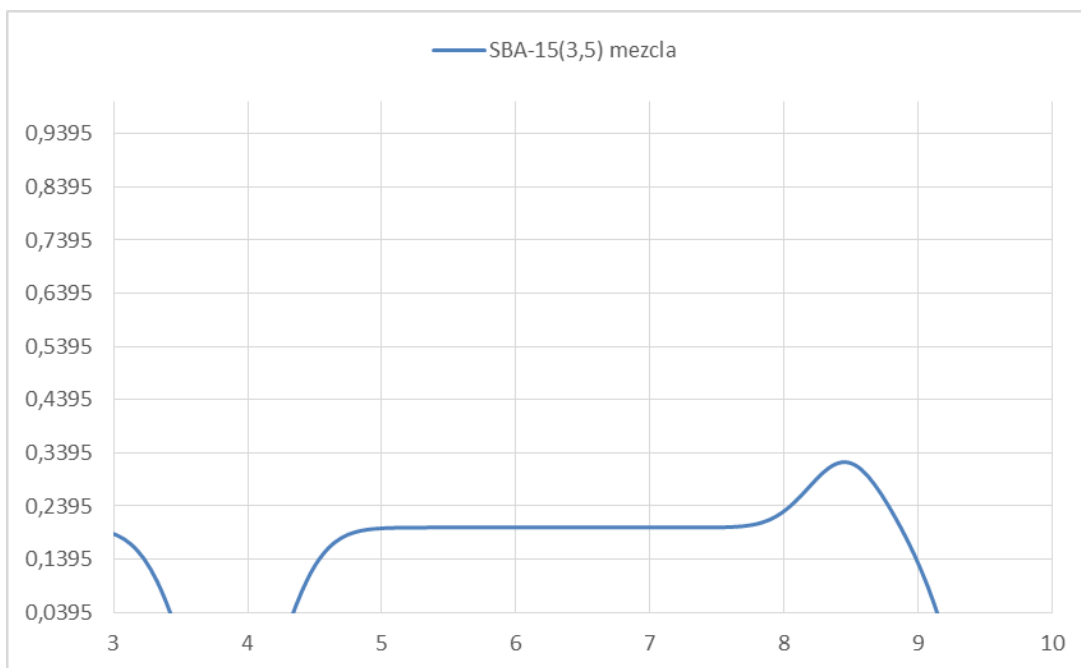


Figura 28. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(3,5-10)

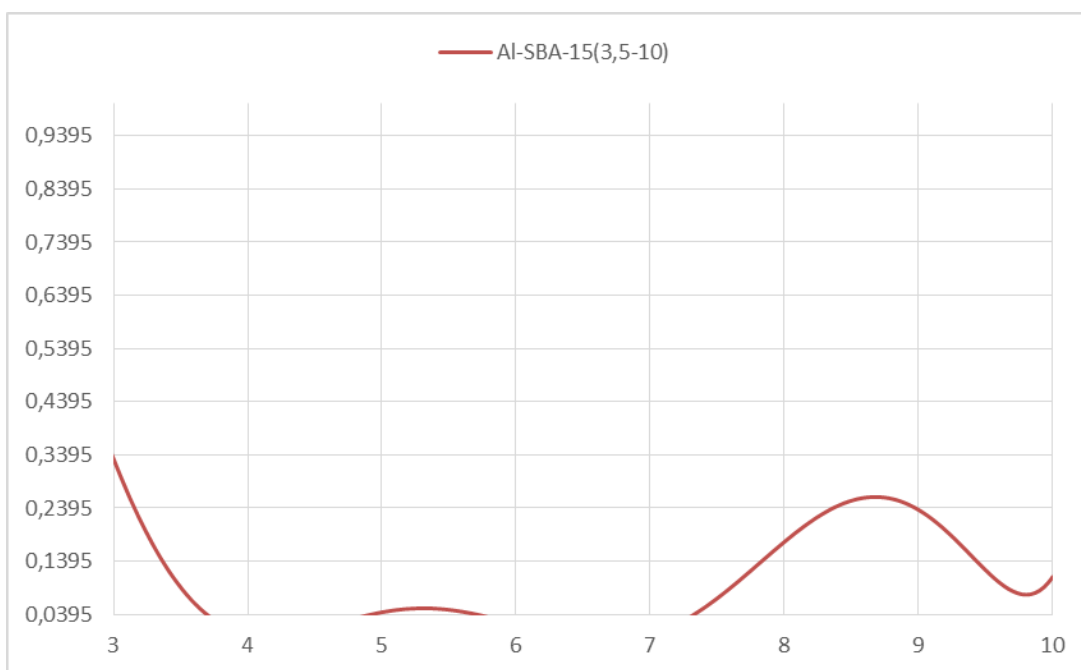


Figura 29. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(3,5-25)

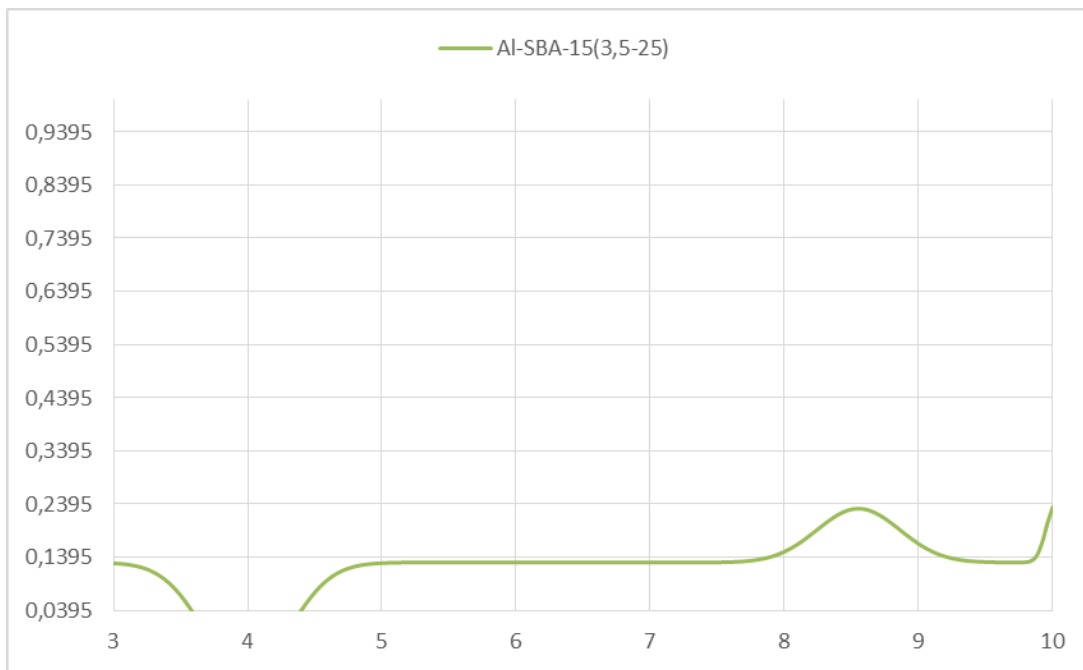


Figura 30. Curvas de DAP del compuesto SBA-15(3,5-40)

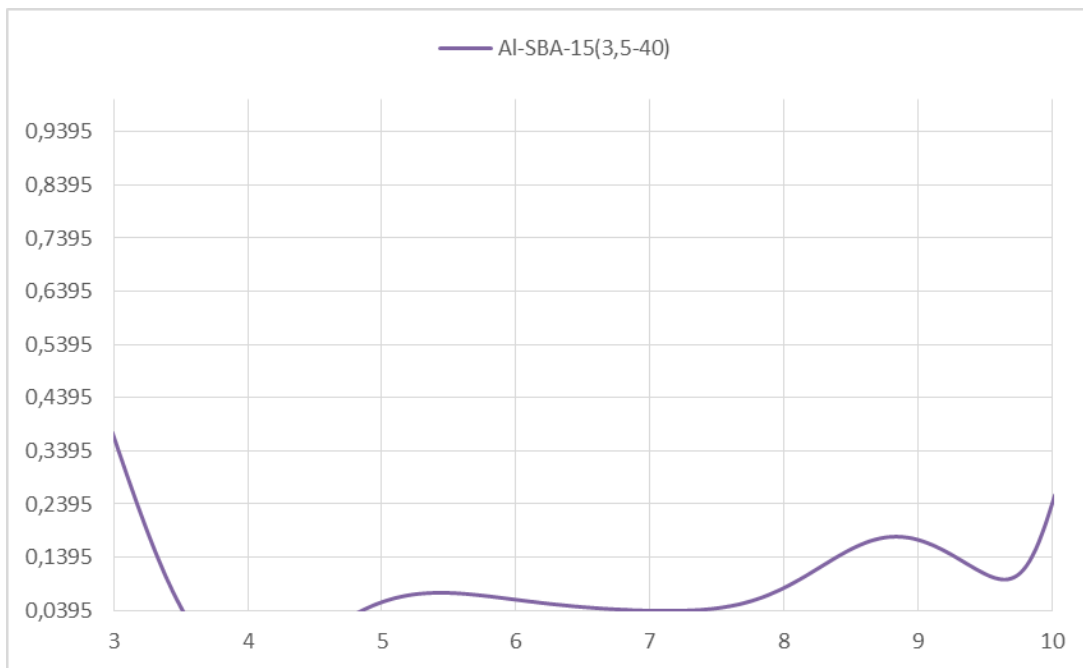


Figura 31. Curva DAP Alúmina

