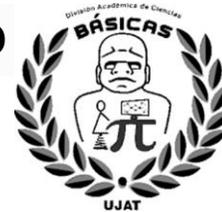




UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

T E S I S

**OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE A PARTIR DE LA
HIDRODESOXIGENACIÓN DE GUAYACOL CON
CATALIZADORES DE Pt/Ti SBA-15**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA**

PRESENTA:

GLORIBEL MORALES HERNÁNDEZ

DIRECTORES:

DR. JOSÉ GUADALUPE PACHECO SOSA

DR. JOSÉ ESCOBAR AGUILAR

Cunduacán, Tabasco

Octubre 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

23 de septiembre de 2019

Ing. Gloribel Morales Hernández
Pasante de la Maestría en Ciencias
en Química Aplicada
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Obtención de biocombustible a partir de la hidrodesoxigenación de Guayacol con Catalizadores de Pt/Ti SBA-15"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestría en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'MAVR/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

Carta de Autorización

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de maestría: **“Obtención de biocombustible a partir de la hidroxigenación de Guayacol con catalizadores de Pt/Ti SBA-15”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro. Autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 10 días del mes de octubre del año 2019.



Gloribel Morales Hernández

172A27005

Dedicatorias

Es mi anhelo dedicar este trabajo a Dios ya que él ha sido mi fuerza y mi guía durante el tiempo que llevo de vida, además de que sin él no hubiera podido llegar hasta donde estoy. Gracias Dios por llenarme de bendiciones siempre.

A mi esposo que con él inicié este camino sin saber que enfrentaríamos. Su apoyo, amor, comprensión y motivación han sido fundamental para lograr esta meta. Gracias Romy por todo, sabes que te amo mucho.

A mis padres, ellos siempre han sido los pilares de mi vida. A ellos les debo todo lo que soy. Gracias papá y mamá por darme la vida, el sustento de cada día, el apoyo y el amor incondicional. Siempre los llevo en mi corazón. ¡Los amo!

A mis hermanas y mi hermano, que de alguna u otra manera siempre han deseado lo mejor para mí y me han apoyado en cada decisión que he tomado. Gracias a todos ellos por su amor y comprensión.

A mis sobrinos y sobrinas, ellos han sido la alegría de mi vida. Gracias por las sonrisas regaladas.

Desde luego a mi amiga y casi hermana Karla Serafín Díaz quien siempre me ha brindado una amistad incondicional. Gracias por todo tu apoyo y la motivación que para seguir preparándome profesionalmente.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa asesor de esta tesis, por su orientación y supervisión que con sus conocimientos, experiencia, paciencia y motivación me apoyó para llevar a cabo este trabajo.

Al Dr. José Escobar Aguilar asesor externo de esta tesis, por la disponibilidad y conocimientos transmitidos durante mi estancia en el Instituto Mexicano del Petróleo, así como su posterior supervisión y seguimiento de este trabajo.

A la Dra. María Antonia Lunagomez Rocha por su apoyo y conocimientos transmitidos durante la realización de este trabajo.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco que ha sido mi segundo hogar durante estos años de estudios.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

“El éxito de un hombre debe ser juzgado no por sus logros, sino por los obstáculos que ha vencido”

- Napoleon Hill

INDICE

| | |
|--|-----|
| INDICE | I |
| LISTADO DE FIGURAS | III |
| LISTADO DE TABLAS | IV |
| RESUMEN..... | V |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| ANTECEDENTES..... | 3 |
| 1.1 Biomasa..... | 5 |
| 1.2 Biocombustibles..... | 7 |
| 1.3 Hidrotratamiento..... | 8 |
| 1.4 Hidrodesoxigenación (HDO)..... | 9 |
| 1.5 Catalizadores..... | 10 |
| 1.6 SBA-15..... | 12 |
| 1.7 SBA-15 modificado con Ti..... | 14 |
| OBJETIVOS | 16 |
| Objetivo general..... | 16 |
| Objetivos específicos..... | 16 |
| HIPÓTESIS | 16 |
| PARTE EXPERIMENTAL..... | 17 |
| 2.1 Síntesis de soportes..... | 17 |
| 2.1.1 SBA-15 pura..... | 17 |
| 2.1.2 SBA-15 modificada con Ti..... | 17 |
| 2.2 Síntesis de catalizadores..... | 18 |
| 2.2.1 Impregnación post-síntesis de Pt/Ti-SBA-15..... | 18 |
| 2.3 Caracterización de soportes y catalizadores..... | 18 |
| 2.3.1 Fisisorción de nitrógeno | 19 |
| 2.3.2 Difracción de rayos X (DRX) alto ángulo | 20 |
| 2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)..... | 20 |
| 2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) | 21 |
| 2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)..... | 22 |
| 2.4 Evaluación catalítica..... | 22 |
| 2.4.1 Activación..... | 22 |
| 2.4.2 Reacción de HDO de guayacol..... | 23 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.3 Análisis de los productos de reacción | 24 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 25 |
| 3.1 Fisisorción de nitrógeno..... | 25 |
| 3.1.1 Propiedades texturales de soportes | 25 |
| 3.1.2 Propiedades texturales de catalizadores..... | 26 |
| 3.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de soportes..... | 27 |
| 3.1.4 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores..... | 28 |
| 3.2 Difracción de rayos X (DRX)..... | 30 |
| 3.2.1 DRX de soportes | 30 |
| 3.2.2 DRX de catalizadores | 31 |
| 3.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) | 34 |
| 3.3.1 FTIR de soportes y catalizadores | 34 |
| 3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)..... | 36 |
| 3.4.1 MEB de soportes | 36 |
| 3.4.2 MEB de catalizadores..... | 37 |
| 3.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)..... | 40 |
| 3.5.1 MET de soportes | 40 |
| 3.5.2 MET de catalizadores | 42 |
| 3.6 Actividad catalítica en la hidrodeseoxigenación de guayacol..... | 45 |
| 3.6.1 Conversión de catalizadores | 46 |
| 3.6.2 Selectividad que presentan los catalizadores..... | 47 |
| 3.6.3 % HDO de productos para cada catalizador..... | 49 |
| CONCLUSIONES..... | 51 |
| APÉNDICES..... | 53 |
| APÉNDICE A. Cálculo del % HDO de guayacol | 53 |
| REFERENCIAS | 54 |

Listado de Figuras

| | |
|--|-----------|
| Figura 1.1 Producción mundial de energía primaria..... | 3 |
| Figura 1.2 Consumo mundial de energía por sector. | 4 |
| Figura 1.3 Energías renovables en México. | 5 |
| Figura 2.1 Programa de calentamiento para la activación de catalizadores. | 23 |
| Figura 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Ti-SBA-15 | 27 |
| Figura 3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Pt/SBA-15 | 28 |
| Figura 3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Pt/Ti(3)-SBA-15 | 29 |
| Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Pt/Ti(5)-SBA-15. | 29 |
| Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Pt/Ti(10)-SBA-15 | 30 |
| Figura 3.6 DRX de soportes Ti-SBA-15..... | 31 |
| Figura 3.7 DRX de catalizadores Pt/SBA-15..... | 31 |
| Figura 3.8 DRX de soportes y catalizadores Pt/Ti(3)-SBA-15..... | 32 |
| Figura 3.9 DRX de soportes y catalizadores Pt/Ti(5)-SBA-15..... | 33 |
| Figura 3.10 DRX de soportes y catalizadores Pt/Ti(10)-SBA-15..... | 33 |
| Figura 3.11 Espectros de FTIR de soportes SBA-15 y Ti-SBA-15..... | 36 |
| Figura 3.12 Espectros de FTIR de los materiales SBA-15 y Pt/SBA-15. | 36 |
| Figura 3.13 Espectros de FTIR de los catalizadores Pt(1.5)/Ti-SBA-15 | 37 |
| Figura 3.14 Morfología de las partículas del soporte SBA-15 | 38 |
| Figura 3.15 Morfología de los catalizadores Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 y Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15..... | 39 |
| Figura 3.16 Imágenes MET del SBA-15 | 41 |
| Figura 3.17 Imágenes por MET del soporte Ti(10)-SBA-15 | 41 |
| Figura 3.18 Imágenes por MET del catalizador Pt(1.5)/SBA-15.. .. | 42 |
| Figura 3.19 Imágenes por MET de los catalizadores, a) y b) de Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 y c) y d) de Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15..... | 42 |
| Figura 3.20 Imágenes por MET de los catalizadores, a) Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 y b) Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15. | 43 |
| Figura 3.21 Imágenes HAADF-STEM del catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 | 44 |
| Figura 3.22 Imágenes HAADF-STEM del catalizador Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | 45 |
| Figura 3.23 Esquema propuesto para HDO de guayacol..... | 46 |
| Figura 3.24 Perfil de conversión de guayacol de catalizadores a 215°C y 450 psi..... | 47 |
| Figura 3.25 Gráfica de selectividad del catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15.. .. | 48 |
| Figura 3.26 Gráfica de selectividad del catalizador Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15.. .. | 49 |

Listado de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Soportes y catalizadores sintetizados | 18 |
| Tabla 2.2 Condiciones de operación para HDO de guayacol..... | 23 |
| Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes. | 25 |
| Tabla 3.2 Propiedades texturales de los catalizadores Pt/SBA-15 | 26 |
| Tabla 3.3 Propiedades texturales de los catalizadores Pt/Ti-SBA-15 | 26 |
| Tabla 3.4 Tamaño de cristal | 34 |
| Tabla 3.5 Análisis elemental de los soportes..... | 39 |
| Tabla 3.6 Análisis elemental de los catalizadores Pt/SBA-15 | 40 |
| Tabla 3.7 Análisis elemental de los catalizadores Pt/Ti-SBA-15 | 40 |
| Tabla 3.8 Conversión de los catalizadores a las 4 h de reacción..... | 46 |
| Tabla 3.9 Selectividades hacia productos para cada catalizador a las 4 h de reacción a 215°C y 450..... | 48 |
| Tabla 3.10 % HDO para cada catalizador..... | 50 |
| Tabla 5.1 Área de productos y reactivo para determinar el % HDO de guayacol a 4 horas de reacción con el catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15..... | 53 |

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon catalizadores de Pt soportado en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Ti (3, 5 y 10% en peso) y se evaluaron en la reacción de hidrodeshidrogenación con la molécula modelo de guayacol. Se examinó el efecto de la incorporación de Ti en el soporte y el contenido de Pt en el rendimiento de los catalizadores. Los soportes sintetizados obtuvieron propiedades estructurales y texturales características de materiales mesoporosos SBA-15 con una estructura hexagonal 2D y partículas en forma de bastón y varillas. La adición de Ti afectó las propiedades texturales (S_{BET} , V_p y D_p) causando segregados en la superficie que aumentaron con el contenido de Ti. La baja dispersión de Pt provocó la obstrucción parcial de los poros en la matriz de SBA-15. Hecho que se evidencia con la formación de cristales grandes de Pt que se observan claramente en las micrografías de MET. En DRX se comprobó la presencia de grandes cristales ya que en los difractogramas se muestran picos bien definidos aun en el porcentaje más bajo de Pt, además de que por esta técnica se logró calcular el tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer.

De los catalizadores evaluados en la reacción de hidrodeshidrogenación de guayacol, solo tres de ellos obtuvieron conversiones que van desde 50 al 90%. Los productos principales de reacción fueron: ciclohexano-benceno, tolueno, cresol y catecol.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día vivimos en un mundo desarrollado donde las exigencias para una vida más cómoda son cada vez mayores. Esto nos ha llevado al uso descontrolado de los recursos naturales, dentro de los cuales destaca la explotación excesiva del petróleo para la obtención de energías, trayendo como consecuencia grandes problemas como la contaminación y rápida disminución de las reservas petrolíferas.

La contaminación ambiental es un problema muy alarmante ya que los grandes derrames de petróleo tanto en mares como en suelos y las emisiones de gases cada vez más tóxicos han dañado e incluso alterado de manera significativa los ecosistemas y el clima, y en este último dando lugar al efecto invernadero. Por lo que ahora es indispensable buscar la mejora en el ámbito energético, disminuir la contaminación de aguas y suelos y reducir o eliminar las emisiones de gases de efecto invernadero, los cuales se han vuelto objetivos principales que obligan a los gobiernos a identificar y comercializar alternativas a los combustibles derivados del petróleo que actualmente dominan el transporte. En las últimas dos décadas, han surgido varios combustibles candidatos, como el gas natural comprimido (GNC), el gas licuado de petróleo (GLP) y la electricidad para vehículos eléctricos. Estos combustibles presentan una serie de beneficios sobre el petróleo, pero también presentan una serie de inconvenientes que limitan su uso en el mercado. Ya que todos requieren modificaciones costosas y una infraestructura, lo cual no es una opción que muchos inversionistas quisieran considerar. Es por ello que se ha puesto la mirada hacia la producción sostenible de combustibles energéticamente eficientes que puedan satisfacer la demanda de la sociedad y que al mismo tiempo su uso no genere contaminantes que dañen el medio ambiente.

A nivel mundial, se está haciendo uso de fuentes de energías renovables como: el sol, el viento, la hidroeléctrica, la biomasa y la geotérmica. Todas, con el fin de

asegurar el acceso a la energía y de esta manera ahorrar, cuidar y prolongar el uso de los recursos naturales.

De diversos estudios se sabe que la biomasa atrae mucho la atención por su capacidad de renovación y transformación a biocombustibles. La biomasa lignocelulósica puede ayudar a aliviar la dependencia actual de la sociedad en los combustibles fósiles. El procesamiento térmico (gasificación y pirólisis) y la hidroximetilación son técnicas potenciales para transformar la biomasa lignocelulósica en combustibles. Una alternativa es la obtención de biocombustibles a través de la hidroximetilación (HDO) catalítica de la molécula de guayacol, un compuesto modelo de lignina del cual se logran obtener productos derivados del fenol que se pueden mezclar con el petróleo como fuente de combustible sostenible. La HDO es un método eficaz, pero hay que tener en cuenta que los catalizadores y soportes influyen en la química y eficiencia de esta reacción. Por lo tanto, en este trabajo se plantea la síntesis de catalizadores de Pt soportados en SBA-15 modificados con Ti para el estudio de la conversión de la molécula de guayacol con la finalidad de producir un biocombustible que pueda utilizarse de forma conjunta con los combustibles fósiles convencionales.

ANTECEDENTES

La energía es indispensable para la economía de cualquier país y fundamental para el bienestar y desarrollo de la sociedad. En el 2017, la demanda mundial de energía aumentó 2.2% por encima del año anterior que fue de 1.2%, siendo el crecimiento más rápido desde el 2013. Debido principalmente al incremento en el consumo de productos como el petróleo crudo, el carbón y sus derivados, entre otros (Figura 1.1). En este mismo año, las emisiones de carbono derivadas del consumo de energía aumentaron 1.6%, después de un crecimiento escaso o nulo desde el 2014 hasta el 2016 [1].

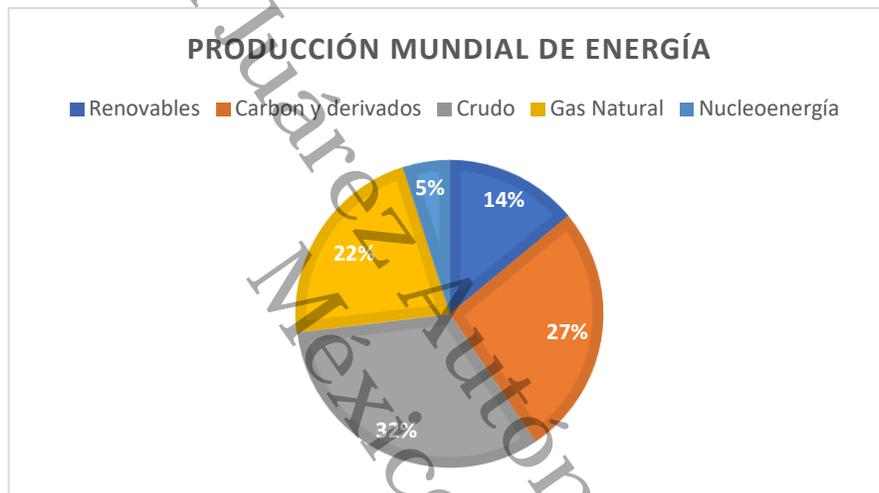


Figura 1.1 Producción mundial de energía primaria.

A pesar de los esfuerzos que se hacen para disminuir el consumo de combustibles fósiles, el petróleo crudo es el producto con más peso en el mercado internacional.

Los sectores que consumen energía son:

- El sector industrial, que incluye instalaciones y equipos utilizados para la fabricación entre otras actividades de desarrollo industrial.
- El sector transporte, que incluye todo tipo de transporte terrestre, marítimo y aéreo.
- El sector residencial, que consiste en casa y departamentos.

- El sector comercial, que incluye todo tipo de oficinas, tiendas o centros comerciales que brinde servicio al público.

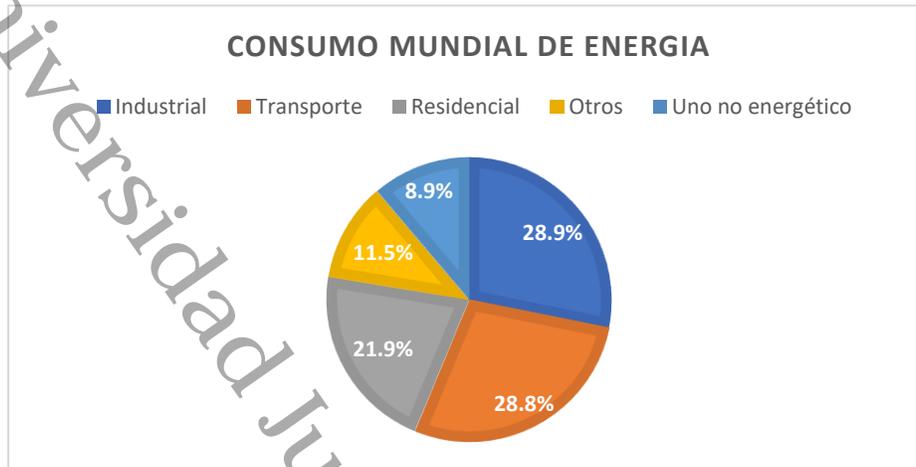


Figura 1.2 Consumo mundial de energía por sector.

De los sectores mencionados, el sector industrial ocupa el primer lugar en consumo de energía, seguido de cerca por el transporte y el tercer lugar lo ocupa el sector residencial (Figura 1.2).

En México, en el año 2017 el consumo de energía nacional aumento 1.2 % con respecto al año anterior, en el cual el sector transporte representó 44.0 % de consumo, el sector industrial 35.0 % y finalmente los sectores residenciales y comercial 17.6% del consumo final energéticos [2].

Los combustibles fósiles todavía representan 77 % del uso de energía a nivel mundial. Muchos usuarios están adoptando tecnologías energéticamente más eficientes y limpias. Como lo son las energías renovables, las cuales emiten poco o una nula cantidad de gases de efecto invernadero y su uso disminuye la demanda de combustibles fósiles.

Las energías renovables están en rápido crecimiento en el mundo. En 2017, su crecimiento fue 17%, el porcentaje más alto registrado en los últimos 10 años y se espera que vaya en aumento [3]. Tan solo en Estados Unidos el uso de fuentes de energías renovables está aumentando. Los combustibles de biomasa proporcionaron aproximadamente 5% del uso total de energía primaria en los Estados Unidos en 2017 [4].

En México, desde hace unos años se implementaron las energías renovables, de las cuales destaca la geotérmica, solar, eólica, hidroeléctrica y biomasa. En 2017, las energías que aumentaron significativamente su producción fueron: la energía solar, eólica y de biomasa. Siendo la energía de biomasa la que más abunda dentro de las energías renovables que se producen a nivel nacional (Figura 1.3) [2].

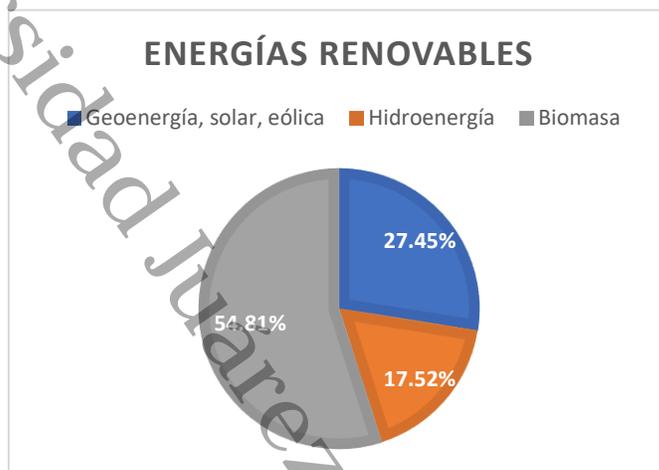


Figura 1.3 Energías renovables en México.

1.1 Biomasa

La biomasa es toda aquella materia orgánica proveniente de organismos vivos que incluye animales y materia derivada de vegetales. La biomasa contiene energía almacenada del sol. Las plantas absorben la energía del sol en un proceso llamado fotosíntesis. Cuando se quema biomasa, la energía química se libera en forma de calor, esta energía puede generar electricidad y dirigirse para producir biocombustibles líquidos, bioquímicos y bioplásticos. Después del carbón y el petróleo, la biomasa es una de las mayores fuentes de energía renovable que se extrae de los materiales orgánicos y los recursos naturales. Existen tres categorías de recursos de biomasa en función de su fuente:

Biomasa natural. Se produce en ecosistemas naturales sin intervención humana para mejorarlo o modificarlo. La biomasa natural incluye, fundamentalmente los residuos producidos durante los trabajos de limpieza de bosques y restos de plantaciones, leña, ramas y hojas.

Biomasa residual. La biomasa residual se define como la biomasa derivada de desechos o subproductos de las actividades agrícolas, ganaderas y forestales, así

como los procesos de las industrias agroalimentarias y el procesamiento de la madera. Este tipo de biomasa se considera una herramienta necesaria para avanzar hacia una vida más sostenible, ya que ayuda a eliminar los residuos y al mismo tiempo se produce energía. Normalmente se clasifica en:

Biomasa residual seca. Proviene de actividades agrícolas, silvicultura, industrias alimentarias, madera, etc. Este tipo de industrias produce residuos sólidos; como aserrín, orujo, virutas y paja, etc., con un contenido energético significativo.

Biomasa residual húmeda. Se trata de residuos biodegradables producidos en el tratamiento de aguas residuales, procesos industriales y residuos ganaderos.

Cultivos energéticos. La energía también se puede obtener de cultivos explotados con el único objetivo de obtener biomasa. Los cultivos energéticos están disponibles en muchas formas (silvicultura o cultivos agrícolas) y se caracterizan por su adaptación a las tierras pobres, la resistencia a las enfermedades, la sequía y la robustez. Los cultivos energéticos se pueden clasificar en:

Cultivos oleaginosos. Son plantas con semillas o frutas utilizadas para extraer aceite que pueden tener diversas aplicaciones tanto en alimentos como en procesos industriales. Los cultivos oleaginosos también se pueden utilizar para la producción de energía directamente como combustibles de calefacción o, después de los procesos de transformación, se pueden aplicar como biocombustibles de transporte, como el éster de biodiesel. Algunos de los cultivos oleaginosos más comunes son: colza, cáñamo, oliva, girasol, cártamo, palma y coco, entre otros.

Cultivos alcohólicos. Se utilizan para producir bioetanol que puede usarse directamente como combustible. Algunos ejemplos son: los cultivos de almidón y azúcar (por ejemplo, la remolacha azucarera y la caña de azúcar) o la alcachofa de Jerusalén.

Cultivos lignocelulósicos. Se denominan especies lignocelulósicas porque sus componentes principales son la lignina y la celulosa. Por lo general, se aplican para producir calor y electricidad a través de procesos de combustión; sin embargo,

pueden usarse para producir biocombustibles como metanol y etanol después de los procesos de conversión.

Sin importar cuál sea la fuente de obtención de la biomasa ésta se considera como recurso renovable para la producción de combustible [5].

1.2 Biocombustibles

Los biocombustibles son aquellos que se obtiene a partir de fuentes renovables, es decir, creados a partir de materia vegetal como plantas, cáscaras, algas, pastos, residuos de hojas entre otros y pueden ser líquidos o gaseosos. El término biocombustible generalmente hace referencia a los combustibles líquidos, como el etanol y el biodiesel, que se utilizan como sustitutos de los combustibles para el transporte. El etanol es un alcohol formado por fermentación y se puede usar como reemplazo o aditivo para la gasolina, mientras que el biodiesel se produce al extraer aceites naturales de plantas y semillas, y es utilizado en motores de diésel.

En las últimas dos décadas, la producción de biocombustible líquido se ha promovido ampliamente en los países desarrollados como una fuente de energía limpia, ya que se consideran como forma viable y prometedora de reducir las emisiones de CO₂ del sector transporte [6].

Debido a las preocupaciones sobre el impacto de los biocombustibles en el sector alimenticio surgió una clasificación basada en las categorías de generación. Por lo que tenemos combustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación.

- Biocombustibles de primera generación: Proviene de alimentos para consumo humano y animales, como azúcar, almidón o aceite vegetal. También reciben el nombre de biocombustibles convencionales ya que se obtienen fácilmente utilizando tecnología convencional.
- Biocombustibles de segunda generación: Se obtiene de materias primas sostenibles como las de tipo lignocelulósico como madera, pasto y partes no comestibles de las plantas. Estas materias son difíciles de transformar y requieren tecnología compleja por lo que esta clasificación también recibe el nombre de biocombustibles avanzados.

- Biocombustibles de tercera generación: Son aquellos derivados de las algas, esta generación requiere un procesamiento avanzado de biomasa de rendimiento ultra alto.
- Biocombustibles de cuarta generación: Son producidos por ingeniería metabólica de microorganismos fotosintéticos con nuevas herramientas de biología sintética [7].

En el proceso de transformación de la biomasa los biocombustibles obtienen propiedades indeseables como alto contenido de agua, viscosidad, contenido de oxígeno y corrosividad. Debido a estas propiedades indeseables, los biocombustibles no se pueden usar directamente como combustible para el transporte. Estas propiedades pueden mejorarse adoptando estrategias como el hidrotratamiento, el hidrocraqueo, los fluidos supercríticos y el reformado con vapor. El hidrotratamiento reduce efectivamente el contenido de oxígeno, mientras que el método supercrítico mejora el valor de calentamiento [8].

1.3 Hidrotratamiento

Los biocombustibles son buenos sustitutos de los combustibles fósiles, sin embargo, no son adecuados para su uso directo en motores, dado que su viscosidad es alta y tienen baja volatilidad esto causa problemas como combustión incompleta, contaminación del aceite del motor y alta emisión de contaminantes a la atmósfera.

El hidrotratamiento es un término muy usado en la industria del petróleo y hace referencia a un conjunto de tratamientos con hidrógeno, pero el hidropocesamiento de biomasa líquida a biocombustible utilizando un catalizador es una tecnología de conversión relativamente más reciente que está despertando gran interés tanto en el mundo académico como en la industria. Las industrias utilizan este proceso para eliminar los heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales) y para el craqueo y la saturación de olefinas y compuestos aromáticos. La extensión de este proceso para convertir materias primas de origen biológico permitirá obtener combustibles

con propiedades mejores que las que se obtienen mediante la transesterificación [9,10].

La tecnología de hidrotratamiento catalítico se considera una alternativa atractiva, debido a que es un proceso muy estudiado y con gran aplicación en las refinerías de petróleo. Sus mecanismos de reacción son conocidos y además de esto se puede contar con la posibilidad de utilizar las mismas instalaciones en algún momento dado, lo cual implicaría menor inversión para su implementación.

El hidrotratamiento se divide en varios procesos que consisten en eliminar heteroátomos específicos. En el caso de los biocombustibles, estos presentan deficiencias como baja densidad energética con respecto a los combustibles fósiles, y esto se deriva principalmente a su alto contenido de oxígeno. Los biocombustibles tienen niveles de oxígeno entre 10 y 45%, mientras que el petróleo no contiene. Con base en esto, la hidrodeshidrogenación es una opción prometedora, con la ventaja atractiva de obtener combustibles renovables, que puedan sustituir o combinarse totalmente con los combustibles fósiles [11].

1.4 Hidrodeshidrogenación (HDO)

La hidrodeshidrogenación forma parte de los procesos de hidrotratamiento empleados en las industrias de refinería de petróleo. Estos procesos se utilizan para eliminar el 90% de los contaminantes como oxígeno, azufre y nitrógeno.

La HDO ha tomado gran importancia porque puede mejorar la calidad de los bioaceites eliminando su alto contenido de compuestos oxigenados. A diferencia de los combustibles fósiles donde su contenido es mínimo. La facilidad en la eliminación del oxígeno depende de la unión del heteroátomo (átomo diferente del carbón y del hidrógeno, normalmente nitrógeno, azufre y oxígeno) [12].

La hidrodeshidrogenación es una reacción hidrogenolítica en la que la eliminación del átomo de oxígeno del reactivo ocurre en presencia de hidrógeno (H_2). La eliminación de las funcionalidades que contienen oxígeno puede ocurrir a través de la hidrogenólisis directa (enlace C-O escindido con H_2), deshidratación (enlace C-O escindido a través de la eliminación de agua), descarbonilación (eliminación de CO), y descarboxilación (eliminación de CO_2).

La HDO también necesita catalizadores selectivos para facilitar la formación de los productos de reacción deseados. Los catalizadores típicamente contienen metales nobles como el catalizador de hidrogenación, así como los sitios ácidos de Brønsted o Lewis para la escisión de los enlaces C-O. Los mecanismos de HDO de diferentes funcionalidades de oxígeno dependen de las condiciones de reacción y los catalizadores utilizados [13]. El producto obtenido de HDO es similar a la nafta, de alta densidad energética, no corrosivo y de calidad, que se puede actualizar aún más a otros productos químicos.

Al igual que la industria del petróleo en el pasado, la industria de los biocombustibles necesita un mayor desarrollo tecnológico. Afortunadamente, las materias primas para los biocombustibles no son fundamentalmente más difíciles de mejorar que las de la industria petrolera. La industria del petróleo ha estado eliminando el azufre de los productos petroquímicos durante años utilizando un proceso de hidrogenólisis similar. La llamada hidrodesulfuración (HDS), por lo tanto, muchos catalizadores ya han sido ampliamente estudiados por la industria del petróleo para HDS. Debido a las similitudes entre los dos, gran parte del conocimiento sobre HDO se ha extrapolado de la experiencia previa de HDS con Ni, Co, Mo en formas de óxido sobre sílice y soportes de alúmina.

También se ha demostrado que diferentes soportes dan diferentes rendimientos de líquidos finales y grados de desoxigenación [14].

Es de gran importancia comprender el mecanismo de la reacción HDO catalítica del aceite y la influencia de diferentes factores sobre la actividad catalítica y la selectividad hacia productos como biocombustibles. Por lo tanto, es de vital importancia que el diseño experimental y la síntesis de catalizadores sea cuidadosa, ya que estos son los factores claves para la mejora de la calidad del aceite por reacción de HDO [15].

1.5 Catalizadores

Las reacciones de HDO son altamente exotérmicas y térmicamente favorables, sin embargo, no suelen llevarse a cabo sin la presencia de un catalizador, debido a la

gran estabilidad que presenta la molécula de hidrógeno, que necesita la presencia de un catalizador que lo quimisorba, debilitando y rompiendo el enlace entre átomos de hidrógeno.

Los catalizadores sulfurados fueron los primeros que se utilizaron para el proceso HDO. Sin embargo, estos catalizadores de hidrotratamiento industriales convencionales son menos adecuados para HDO de bioaceite de pirólisis debido a la utilización de azufre, lo que provoca, contaminación del producto y mala estabilidad en presencia de H₂O. Por lo tanto, el desarrollo y el estudio de catalizadores libres de azufre para el proceso de mejoramiento del bioaceite es ambientalmente y económicamente favorables [16].

Actualmente, para las reacciones de HDO se están estudiando catalizadores soportados. Metales con diversos soportes como zeolita, Al₂O₃, SiO₂, sílices amorfas, carbono y los óxidos metálicos (ZrO₂, TiO₂) ya que el soporte del catalizador tiene un impacto significativo en la actividad del catalizador por lo que se exploran con mayor frecuencia para el HDO de los compuestos modelo [17].

Los esfuerzos anteriores para el desarrollo de catalizadores para HDO se centraron en aquellos catalizadores de hidroprocesamiento soportados en alúmina, utilizados intensivamente en el refinado de petróleo durante décadas. Los catalizadores a menudo estudiados para HDO fueron Co-Mo/γ-Al₂O₃ y Ni-Mo/γ-Al₂O₃ sulfurados. Desafortunadamente, en ausencia de un agente de sulfuración estos catalizadores se desactivaron rápidamente en la reacción de HDO. El Al₂O₃ fue el más utilizado como soporte en los catalizadores de hidroprocesamiento tradicionales. Sin embargo, se afirma que la alúmina no es un soporte adecuado para la mejora del bio-aceite debido a su baja tolerancia al agua contenida en el mismo. También se ha informado que los soportes de alúmina producen gran cantidad de coque [18].

Recientemente, los catalizadores de metales nobles han ganado mayor importancia en las investigaciones para catálisis. Se han publicado trabajos sobre catalizadores monometálicos como Pt, Ru, Rh y catalizadores bimetálicos como Rh-Pt, Pd-Fe y Pt-Sn. Los catalizadores de metales nobles son generalmente muy activos para la hidrogenación y la hidrogenólisis y requieren una temperatura o presión más bajas que los catalizadores convencionales de hidrotratamiento [19].

Otros catalizadores que se han investigado son los de metales de transición como Ni, Co, Mo en varios soportes. Como es el caso de Co y Mo soportados en ZrO_2 y TiO_2 , donde su rendimiento se relaciona con propiedades tales como reducibilidad, acidez e interacciones con el soporte metálico. La adición de cobalto mejora la selectividad total de HDO en un 45% en comparación con los catalizadores de Mo. Los catalizadores soportados con titania muestran mejor estabilidad en comparación con el catalizador de zirconia, mientras que los catalizadores de zirconia muestran la mayor selectividad en HDO [20]. Por otra parte, se ha trabajado el catalizador Pt/TiO_2 modificado con Mo y Mg para reacciones HDO de guayacol. Los resultados de este análisis revelan que las especies de Mg o Mo en Pt/TiO_2 aumentan la dispersión de Pt. Tanto el catalizador de Pt/TiO_2 modificado con Mg y Mo aumentaron la conversión de guayacol de 70% a 94% sin desactivación del catalizador [21].

Recientemente, los soportes catalíticos tienen mayor importancia en la determinación del curso del proceso HDO. La evaluación de estos soportes y sus interacciones con las especies activas (metal / óxido de metal) puede proporcionar nuevas oportunidades para el desarrollo de un catalizador HDO adecuado [15].

1.6 SBA-15

Las estructuras de sílice mesoporosa han recibido gran atención para diversas aplicaciones en catálisis debido a las propiedades físicas y químicas que presentan. Entre la amplia variedad de estructuras basadas en sílice, el SBA-15 y el MCM-41 han sido ampliamente explorados en la tecnología de reformado catalítico. Sin embargo, SBA-15 exhibe características más atractivas que la MCM-41, como gran área de específica ($600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$), tamices moleculares de simetría hexagonal, paredes gruesas (3-6 nm), canales cilíndricos distribuidos uniformemente (5-10 nm) y alta estabilidad hidrotérmica. Además, el agente director de estructura (P123) empleado para la síntesis del soporte de SBA-15 es de bajo costo, biodegradable y no tóxico [22].

Recientemente la SBA-15 ha sido estudiada como soporte para catalizadores ya que es adecuada para dispersar varias fases activas debido a que su red de poros

uniformes y relativamente grandes facilita las interacciones con moléculas voluminosas. En consecuencia, los catalizadores basados en SBA-15 se han aplicado en diversos procesos y específicamente a menudo en HDO de diferentes bio-líquidos. Sin embargo, la SBA-15 pura no presenta sitios activos, lo que limita su aplicación en catálisis. Por lo tanto, actualmente se estudia una serie de SBA-15 modificada con la introducción directa de heteroátomos metálicos (Al, Fe, Cr, Zr, Ce, Ti etc.) para mejorar aún más la reactividad de estos materiales [23]. Entre estos materiales mesoporosos promovidos, la SBA-15 que contiene Ce se ha probado en procesos como el reformado con alcohol o la hidrogenación selectiva y ha mostrado una mayor actividad y selectividad para la hidrogenación de crotonaldehído a alcohol crotilico [24]. En otros estudios realizados se ha informado que la incorporación de aluminio en la matriz de SBA-15 (Al-SBA-15) mejora la difusión de los reactivos en sus poros lo que resulta en tasas de reacción mejoradas. Además, el aluminio incorporado genera sitios ácidos adecuados, que podrían ayudar a mejorar el grado de HDO y la selectividad hacia productos deseados. También se han incorporados metales como fases activas, tal es el caso de estudio de catalizadores de Ni y Co soportados en Al-SBA-15 y H-ZSM-5 en HDO de anisol para producir ciclohexano. En el cual el catalizador de Ni/Al-SBA-15 exhibe la actividad más alta debido a la porosidad de Al-SBA-15 y la capacidad superior de hidrogenación de Ni sobre Co [25]. A su vez, los catalizadores que incorporan como fase activa nitruros o fosfuros de metales de transición se han propuesto como alternativas viables, ya que pueden mejorar la dispersión y aumentar el número de sitios activos. En particular, los fosfuros de níquel, que pueden distribuirse de manera bastante uniforme dentro de los canales SBA-15, mostrando una selectividad mejorada para los productos de HDO [26]. Siguen en estudios catalizadores con diferentes átomos incorporados a la estructura mesoporosa SBA-15 con el fin de modificar propiedades tal como acidez, textura y características dieléctricas de acuerdo a las necesidades requeridas.

1.7 SBA-15 modificado con Ti

Como ya hemos mencionado anteriormente, la estructura de SBA-15 presenta excelentes propiedades para diversas aplicaciones. Sin embargo, como es una sílice amorfa no muestra actividad catalítica eficiente debido a la ausencia de sitios activos en su estructura. Con el fin de inducir la formación de sitios de actividad se ha agregado titanio. Se sabe que, el material SBA-15 funcionalizado con titanio ha recibido mucha atención por sus excelentes propiedades ácidas, resistencia mecánica y química en comparación con otros materiales mesoestructurados [27]. El Titanio se puede encontrar naturalmente en tres fases cristalinas como rutilo, anatasa y brookita. Las fases rutilo y anatasa tienen estructura tetragonal. La fase de brookita cristaliza en estructura ortorrómbica. Entre estas fases cristalográficas, la anatasa es el polimorfo más investigado en la ciencia de los materiales debido a sus altas actividades catalíticas y fotocatalíticas [28].

Por otra parte, la incorporación de Ti en la matriz de sílice se puede realizar mediante dos métodos; el de injerto posterior de Ti en material de silicato presintetizado y síntesis *in situ* mediante incorporación de la mezcla de precursores de Ti y Si en la solución ácida. En general, el método *in situ* es preferido en comparación con el método de injerto posterior ya que permite la distribución uniforme de Ti y previene la formación de grupos de TiO_2 en la superficie de SBA-15. La preparación de SBA-15 dopado con iones metálicos a través de un método de síntesis directa sigue siendo un objetivo desafiante para los científicos de materiales y químicos. Sobre la base de las condiciones sintéticas, estas dificultades podrían clasificarse en dos tipos. Una es que los materiales SBA-15 generalmente se sintetizan en condiciones hidrotermales fuertemente ácidas, que inducen fácilmente la disociación de los enlaces Ti-O-Si una vez que se han formado. La otra es la diferencia en la tasa de hidrólisis entre el titanio y los precursores de silicio, que generalmente son alcóxidos. La hidrólisis de los alcóxidos de titanio es prácticamente instantánea, mientras que la hidrólisis de los precursores de silicio es mucho más lenta [69].

Los catalizadores basados en titanio-sílice se han estudiado para la reacción de transesterificación de carbonato de dimetilo (DMC) y glicerol para producir

carbonato de glicerol (GYC). Para estas reacciones los catalizadores Ti-SBA-15 con menor relación Si/Ti tienen mayor conversión de glicerol y selectividad GYC en comparación con los de mayor relación Si/Ti. [29]. También se han utilizado para la producción de biodiesel de alta calidad, resultando mejor que los catalizadores heterogéneos de tecnología convencional para la producción de biodiesel [30].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener un biocombustible líquido a partir de la hidroxigenación de guayacol con catalizadores de Pt soportado en SBA-15 modificado con Ti.

Objetivos específicos

1. Sintetizar soportes catalíticos a base de SBA-15 modificado con diferentes contenidos de Ti (3, 5 y 10 %peso).
2. Sintetizar catalizadores con diferentes porcentajes (1.0 y 1.5 %peso) de Pt en los soportes tipo SBA-15 modificado con Ti.
3. Caracterizar los materiales catalíticos sintetizados con las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X alto ángulo (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).
4. Evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la reacción de hidroxigenación de guayacol.
5. Establecer la influencia de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados en la actividad catalítica durante la HDO de guayacol.

HIPÓTESIS

Los catalizadores a base de Pt impregnado en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificado con diferentes contenidos de Ti presentarán buenas propiedades que permitirán la eliminación del oxígeno en la hidroxigenación de guayacol para la obtención de biocombustibles.

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la síntesis de soportes y catalizadores. En los soportes se encuentra la SBA-15 pura y modificada con diferentes contenidos de Ti (3, 5 y 10% en peso). Los catalizadores son impregnados con Pt (1.0 y 1.5% en peso). También se mencionan las diferentes técnicas de caracterización de los materiales utilizados.

2.1 Síntesis de soportes

La síntesis de los soportes con base en la sílice mesoporosa tipo SBA-15 se preparó por el método sol-gel previamente reportado por Flodström [31]. Se sintetizó primero SBA-15 pura, y posteriormente los soportes modificados con Ti.

2.1.1 SBA-15 pura

Se utilizaron tres reactivos principales que a continuación se describen. El agente estructurante Pluronic P123 (copolímero tribloque $OE_{20}OP_{70}OE_{20}$ Sigma-Aldrich, 98%), el cual es un tensoactivo no iónico. Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 99%) como fuente de silicio y ácido nítrico (HNO_3 , MEYER, 70%) densidad 1.42 g/mL. Primeramente, se disolvió 19.2 g de Pluronic P123 en 450 mL de agua destilada y 300 mL de HNO_3 0.5 M, se agitó de manera continua hasta obtener una solución acuosa transparente, la cual se mantuvo a 35 °C por 4 h. Posteriormente, se añadieron 40 mL de Tetraetilortosilicato (TEOS). La mezcla se dejó en agitación moderada (600 rpm) durante 24 h. Transcurrido el tiempo, el gel resultante se llevó a un tratamiento térmico a 80°C por 72 h. El producto sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada para finalmente dejar secar a temperatura ambiente.

2.1.2 SBA-15 modificada con Ti

Para la síntesis de materiales modificados con Ti se utilizó el mismo procedimiento anterior, solo que en este caso se agregó como precursor de Ti butóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97%) de manera simultánea al TEOS. Se agregaron las cantidades requeridas para lograr las concentraciones de Ti (3, 5, y 10 % en peso).

Todos los soportes obtenidos fueron secados a temperatura ambiente por 24 h y posteriormente calcinados. Para la etapa de calcinación se utilizó la velocidad de calentamiento de 2.0 °C/min hasta 500 °C conservando esta temperatura por 6 h para la eliminación de impurezas y compuestos orgánicos. De esta forma se obtendrán los soportes mesoporosos tipo SBA-15 pura y con diferentes concentraciones de Ti.

2.2 Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de catalizadores se impregnaron diferentes contenidos (1.0 y 1.5 % peso) de ácido hexacloroplatinico (H_2Cl_6Pt) a los soportes sintetizados. La incorporación del platino se realizó por el método de impregnación húmeda post-síntesis.

2.2.1 Impregnación post-síntesis de Pt/Ti-SBA-15

En 2 mL de agua destilada se agregaron las cantidades correspondientes para cada porcentaje de Pt a impregnar (1.0 y 1.5 %). Los soportes sintetizados ya calcinados se les adicionó un volumen adecuado de la disolución de Pt, de acuerdo a los porcentajes deseados (1.0 y 1.5 %). Se añadieron gota a gota con agitación manual hasta humidificar totalmente los soportes. Posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 h y fueron llevados a calcinación en un horno tubular a una temperatura de 500 °C durante 6 h, con rampa de calentamiento de 2 °C/min. La Tabla 2.1 muestra los soportes y catalizadores que se sintetizaron.

Tabla 2.1 Soportes y catalizadores sintetizados.

| Soportes | Pt/SBA-15 | Ti(3)-SBA-15 | Ti(5)-SBA-15 | Ti(10)-SBA-15 |
|---------------|----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Catalizadores | Pt(1.0)/SBA-15 | Pt(1.0)/Ti(3)-SBA-15 | Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 |
| | Pt(1.5)/SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 |

2.3 Caracterización de soportes y catalizadores

Para conocer las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores se utilizaron diferentes técnicas de caracterización.

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Es una técnica importante para la caracterización de sólidos porosos, ya que proporciona información de propiedades texturales como área superficial (S_{BET}), volumen de poros (V_p), diámetro de poro (D_p) y distribución de tamaño de los poros. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado. Al ponerse en contacto el gas con el sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas del gas que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede observar en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan del proceso de adsorción y de desorción. Cuando la desorción no coincide con la adsorción se produce histéresis. Estas isotermas nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión y proporcionan datos de área superficial del sólido, el tamaño de poro y distribución. Para determinar isotermas de adsorción se introduce cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificando de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y aumento de temperatura.

En los análisis se utilizó equipo de medición de áreas superficiales y sistema porosimétricos MICROMERITICS TRISTAR II 3020 a 77 K (-196 °C). Se pesó la muestra de 0.2 g y se desgasificó durante 4 horas a 300 °C para la eliminación de impurezas. El área específica (S_{BET}) se calculó por el método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen total de poros (V_p) se determinó a presión relativa (P/P_0) cerca de la unidad. El diámetro de poros (D_p) y la distribución

de tamaño de poro se calcularon de las ramas de desorción de las isothermas por medio del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX) alto ángulo

Es una técnica no destructiva que permite identificar las fases de los materiales, así como el tamaño de cristales presentes. Un cristal se caracteriza por tener distribución regular del espaciado entre sus átomos, iones o moléculas constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los sólidos cristalinos, de acuerdo con las leyes ópticas, produce difracciones del haz incidente. Cada red cristalina presenta patrón de difracción definitivo e inequívoco que es suficiente para su identificación. Esta técnica se fundamenta en la incidencia, a determinado ángulo θ de un haz de rayos X sobre la muestra. Al incidir en el material parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg.

Se utilizó un difractómetro de rayos X para polvos marca Bruker, modelo D8-Advance, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) bajo las condiciones 35 kV, 25 mA y 0.020° de incremento de paso.

2.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Un espectro infrarrojo (IR) es la resultante de la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Esta radiación corresponde a la región del espectro electromagnético entre 14300 y 400 cm^{-1} expresado en números de onda (ν), siendo la zona de mayor interés el infrarrojo medio entre 4400 y 400 cm^{-1} . La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. La principal

desventaja es que la muestra presente enlaces químicos. Por lo tanto, los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O₂ o N₂.

Los análisis de espectroscopía infrarroja de esta tesis se realizaron en un espectrómetro FT-IR Shimadzu Modelo IRAffinity-1 en un rango de 340-4700 cm⁻¹ a una resolución de 2 cm⁻¹ y 40 escaneos. Los datos fueron procesados en el Software IR solution TM. Las muestras se mezclaron con KBr (Sigma Aldrich grado FTIR) a una concentración de 5% p/p y se prensaron para la obtención de pastillas.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. La microscopía electrónica de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto explorando la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse en la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores entre los que se pueden mencionar el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI), el detector de electrones retrodispersado que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI) y un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar análisis de distribución de elementos en superficie.

Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un portamuestra de aluminio. Posteriormente se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a distintos aumentos. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis

semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™.

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La espectroscopía electrónica de transmisión se basa en el uso de un microscopio que inyecta electrones de muy alta energía a la muestra, estos electrones la atraviesan y al hacerlo algunos de ellos se difractan. El equipo cuenta con varios detectores que se encargan de coleccionarlos y finalmente de reconstruir la imagen del material. La parte fundamental de la técnica es la muestra ultra fina y el vacío al cual se debe trabajar para que los electrones se comporten como un haz de onda electromagnética. Al tener una muestra delgada se tendrá mejor resolución y la menor cantidad de interferencias en la imagen resultante.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR), se realizaron en un equipo JOEL 2100 microscopio de emisión de campo equipado con una pieza polar de ultra-alta resolución (coeficiente de aberración esférica, $C_s=0.5$ mm) que funciona a 200kV, filamento LaB6. Las imágenes fueron tomadas en modo TEM campo claro y SA DIFF difracción de electrones de área selecta. Las muestras sólidas se dispersaron en alcohol isopropílico, las gotas del líquido se depositaron en rejilla de cobre con recubrimiento de 3.05 mm de diámetro.

2.4 Evaluación catalítica

Para la actividad catalítica de los materiales sintetizados se llevó a cabo en la reacción de hidrogenación (HDO) catalítica como reacción de prueba para la evaluación del desempeño de los catalizadores. Esta evaluación se realizó empleando el guayacol como molécula modelo.

2.4.1 Activación

La activación de los catalizadores consiste en la transformación de los óxidos de platino a platino metálico, llevándose a cabo en un sistema continuo de reducción equipado con controlador de flujo Matheson modelo 8270.

La activación de los catalizadores se realizó colocando 0.2 g de catalizador molido U.S. mesh 80-100 (tamaño de partícula de ~165 μm , para evitar control de reacción por fenómenos de difusión interna) sobre la placa porosa del reactor de vidrio. La reducción se llevó a cabo en atmósfera de H_2 con flujo constante ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$), siguiendo el programa de calentamiento mostrada en la Figura 2.1. La reducción se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$ con velocidad de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo esa temperatura por 1 h. Al finalizar el tratamiento se dejó enfriar el sistema para posteriormente recuperar el catalizador en un recipiente de vidrio con el disolvente *n*-decano.

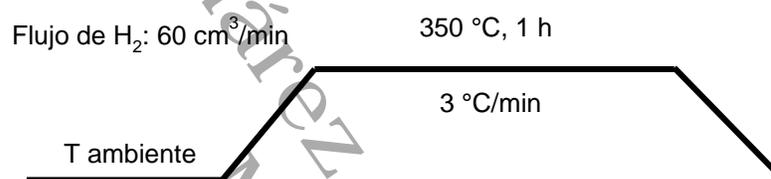


Figura 2.1 Programa de calentamiento para la activación de catalizadores.

2.4.2 Reacción de HDO de guayacol

Los catalizadores reducidos fueron evaluados en la reacción de HDO de guayacol (compuesto modelo representativo de especies aromáticas oxigenadas presentes en bio-aceites) en reactor por lotes (tipo Parr), usando *n*-decano como disolvente y *n*-hexadecano como estándar interno. Se cargaron 0.2 g de catalizador reducido y 0.4 mL de guayacol (0.3339 g). Se operó a temperatura de reacción de $215 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de hidrógeno de 450 psi (31.0264 bar), con velocidad de agitación de 1030 rpm para evitar problemas de control por difusión externa.

Tabla 2.2 Condiciones de operación para HDO de guayacol

| | |
|------------------------|------------------------------|
| Presión | 450 psi |
| Temperatura | $215 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Velocidad de agitación | 1030 rpm |
| Disolvente | 100 ml <i>n</i> -Decano |
| Masa de catalizador | 0.2 g |
| Masa de guayacol | 0.3339 g |

Las reacciones de HDO se efectuaron en un tiempo de 4 horas realizando muestreos de manera periódica, con intervalos de 15 minutos durante la primera hora de reacción y cada 30 minutos las tres horas restantes. La toma de muestras se realizó con el fin de identificar el avance de la reacción a través del consumo del reactivo y la producción de diversos productos.

2.4.3 Análisis de los productos de reacción

Para cuantificar los productos obtenidos, las muestras de reacción obtenidas fueron analizadas por duplicado en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N equipado con detector de ionización de flama (FID) y columna HP-5 (no polar, 5% phenyl-95% methyl-polysiloxane).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Fisisorción de nitrógeno

3.1.1 Propiedades texturales de soportes

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los soportes. El sólido de sílice pura SBA-15 presenta propiedades características de los materiales mesoporosos con área específica (S_{BET}) 818 m²/g, volumen de poro de 1.05 cm³/g y diámetro de poro de 5.15 nm. Estas propiedades se encuentran dentro del intervalo (S_{BET} 500-1300 m²/g, V_p 0.82-1.69 cm³/g) reportados en la literatura como material de buena calidad tipo SBA-15 [29].

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes

| Muestra | S_{BET} (m ² /g) | V_p (cm ³ /g) | D_p (nm) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|------------|
| SBA-15 | 818 | 1.05 | 5.78 |
| Ti(3)-SBA-15 | 581 | 0.55 | 4.93 |
| Ti(5)-SBA-15 | 693 | 0.83 | 5.25 |
| Ti(10)-SBA-15 | 628 | 0.77 | 5.27 |

Para los materiales modificados con Ti (3, 5 y 10% en peso) se observa que la incorporación del metal afectó las propiedades texturales. Todos los soportes modificados mostraron áreas específicas más bajas en comparación la SBA-15. Los soportes Ti(5)-SBA-15 y Ti(10)-SBA-15 disminuyeron 15% y 23% respectivamente, mientras que el soporte Ti(3)-SBA-15 disminuyó aún más 29%. Por el contrario, se ha informado un aumento gradual en el área de superficies BET cuando el Ti se ha integrado (en coordinación tetraédrica) en la matriz de sílice, lo que se atribuye al aumento del grosor de la pared del sólido mixto [57]. En cuanto al volumen y diámetro de poros al agregar Ti en la estructura de sílice se observó que disminuyeron en el mismo orden que lo hicieron las áreas para cada soporte. Los sólidos modificados con Ti mostraron poros más pequeños esto debido a las contribuciones de Ti. Esta disminución en los poros puede ser sugerida a una rápida precipitación de hidróxidos de titanio en medio acuso a pH bajo durante la síntesis [28,29,32, 58].

3.1.2 Propiedades texturales de catalizadores

a) Catalizadores Pt/SBA-15

Los valores de las propiedades texturales de catalizadores de Pt/SBA-15 se reportan en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Propiedades texturales de los catalizadores Pt/SBA-15

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Pt(1.0)/SBA-15 | 609.1 | 0.68 | 4.82 |
| Pt(1.5)/SBA-15 | 662.5 | 0.84 | 5.40 |

Después de la carga de Pt el área de superficie SBA-15 disminuyó significativamente (~ 25%). Como esas pérdidas fueron mucho más altas de lo esperado, esto podría indicar una baja dispersión de platino que provocó la obstrucción parcial de los poros de las redes silíceas. En esta línea, se ha informado [60] que la impregnación de Pt (1.3% en peso) en SBA-15 podría hacer que los sólidos soportados de un tamaño de partícula bastante grande (~ 21 nm) provoquen una textura significativamente disminuida por porosidad ocluida [33].

b) Catalizadores de Pt/Ti-SBA-15

La Tabla 3.3 muestra las propiedades texturales de los catalizadores soportados en SBA-15 modificada con Ti (3, 5 y 10% en peso) e impregnados con Pt (1.0 y 1.5% en peso).

Tabla 3.3 Propiedades texturales de los catalizadores Pt/Ti-SBA-15.

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V _p (cm ³ /g) | D _p (nm) |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Pt(1.0)/Ti(3)-SBA-15 | 735.6 | 0.64 | 4.10 |
| Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 | 590.1 | 0.45 | 4.15 |
| Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | 629.4 | 0.56 | 4.09 |
| Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 | 636.6 | 0.52 | 3.89 |
| Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 | 564.2 | 0.49 | 3.95 |
| Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 | 612.0 | 0.54 | 3.87 |

De acuerdo a la tabla se observa que los catalizadores variaron sus propiedades texturales con los porcentajes de Pt impregnados. De manera general los catalizadores de Pt(X)/Ti(3)-SBA-15 aumentaron sus áreas significativamente al incorporar el metal en comparación con su soporte. Para este caso, el catalizador

de Pt(1.0)/Ti(3)-SBA-15 fue el que mejor área presentó. Caso contrario ocurrió para los catalizadores de Pt/Ti(5)-SBA-15 y Pt/Ti(10)-SBA-15 quienes en sus respectivos soportes obtuvieron áreas altas, sin embargo al incorporar el metal sus áreas disminuyeron. A pesar de la disminución del área el porcentaje de Pt impregnado que más favoreció fue Pt (1.5).

3.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de soportes

Las isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poros de los soportes sintetizados se muestran en la Figura 3.1. Los materiales presentan isotermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y son características de los materiales mesoporosos ordenados con estructura hexagonal [34]. La SBA-15 y los soportes modificados con Ti presentan lazos de histéresis tipo H1, lo que indica que los canales de los poros son idealmente cilíndricos [35]. La gráfica de distribución de tamaño de poro muestra máximos relacionados con poros más pequeños (~ 4 nm) en comparación en la SBA-15, señalando las contribuciones de Ti en la superficie [57]. Por otra parte, no se puede descartar la presencia de Titania dentro de la red porosa SBA-15 que podrían provocar cambios a diámetros más bajos.

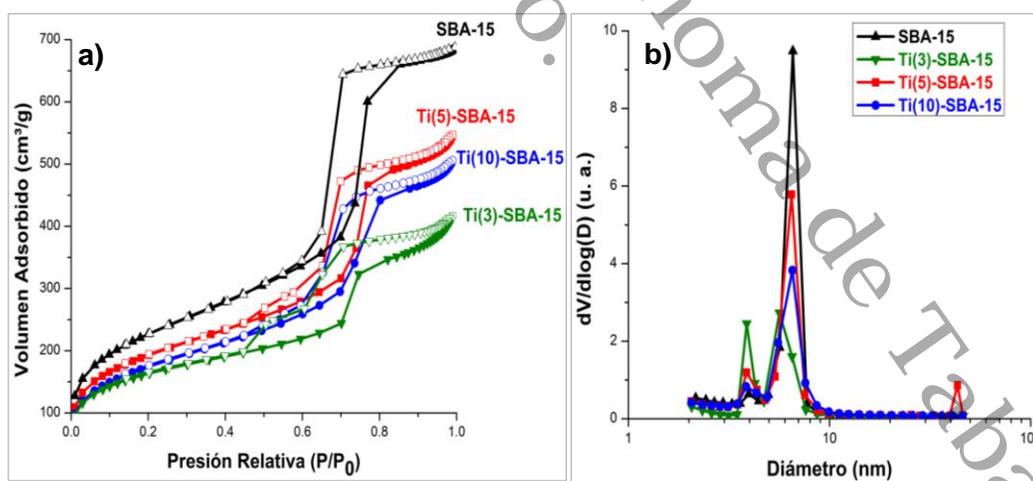


Figura 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de soportes Ti-SBA-15.

3.1.4 Isotermas de adsorción-desorción de catalizadores

a) Catalizadores Pt/SBA-15

Las isotermas de adsorción-desorción para estos catalizadores se muestran en la Figura 3.2 donde se observa que los materiales siguen presentando isotermas de tipo IV característica de materiales mesoporosos. De manera similar estos catalizadores presentan lazo de histéresis tipo H1, donde el ciclo de histéresis se forma a presiones relativas entre 0.48 y 0.80, sugiriendo una distribución estrecha de tamaño de poros [37]. Además, la presión de cierre más baja de los bucles de histéresis da evidencia de nanopartículas en los canales internos de la SBA-15 [59].

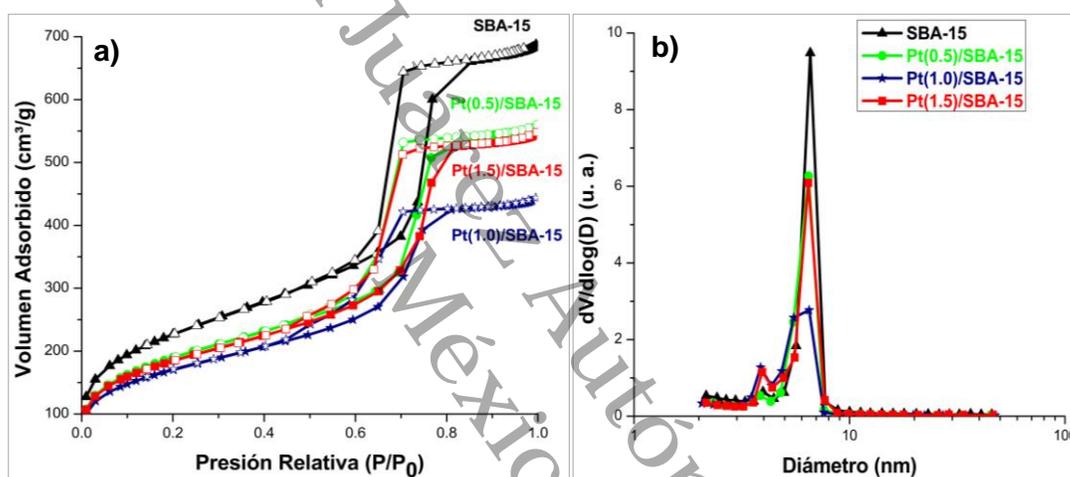


Figura 3.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de catalizadores Pt/SBA-15.

En consecuencia, los perfiles de distribución de tamaño de poro (Figura 3.2 (b)) mostraron contribuciones de poros más pequeños en cuanto a los del soporte SBA-15 que podrían relacionarse con la presencia de algunos cristales de Pt dentro de los canales del soporte puro.

b) Catalizadores de Pt/Ti-SBA-15

De manera general todos los catalizadores presentaron isotermas tipo IV con lazo de histéresis H1 característico de estos materiales. Para los catalizadores Pt/Ti(3)-SBA-15 en la Figura 3.3 se observa que al impregnar el Pt (1.0) en el soporte la adsorción de N₂ aumentó. Mientras que, el catalizador Pt/Ti(3)-SBA-15 con Pt (1.5) disminuyó su adsorción. Para el caso de la Figura 3.3 b) se observa que los

catalizadores se desplazaron hacia la izquierda predominando el tamaño de poro de 3 a 5 nm.

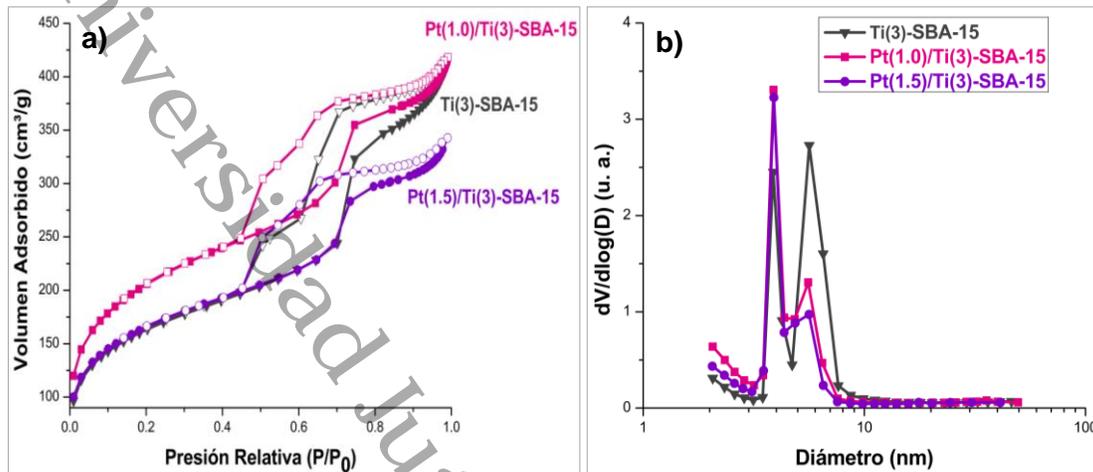


Figura 3.3 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de catalizadores Pt/Ti(3)-SBA-15.

Los catalizadores Pt/Ti(5)-SBA-15 se muestran en la Figura 3.4 y se observa que en las isothermas al incorporar el Pt la adsorción de N₂ cayó severamente en comparación con su soporte. Lo cual indica que incorporar el Pt no favoreció al catalizador modificado con Ti ya que disminuyó el área al material. De igual manera la cantidad de poros bajó drásticamente.

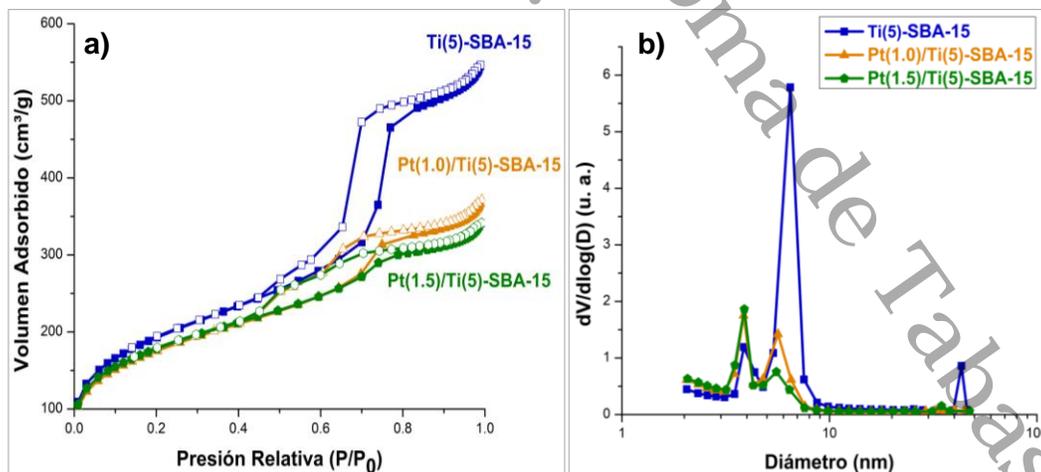


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de catalizadores Pt/Ti(5)-SBA-15.

En la Figura 3.5 se muestran los catalizadores Pt/Ti(10)-SBA-15 en los cuales se observa un efecto opositivo en la adición de Ti sobre la dispersión de Pt, la cual se evidenció con la poca perdida de área superficial (Tabla 3.2 y 3.3) para ambos catalizadores (Pt 1.0 y 1.5% peso). También se observan diámetros de poros más bajos que podría deberse a una fuerte existencia de cristales de Pt en el interior de los poros.

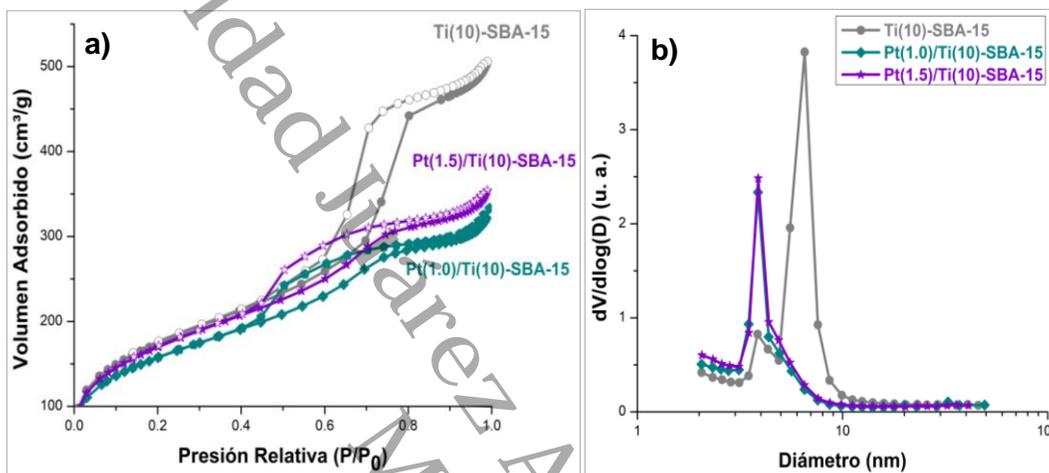


Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a), y distribución de tamaño de poros b) de catalizadores Pt/Ti(10)-SBA-15.

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

3.2.1 DRX de soportes

La Figura 3.6 muestra los soportes SBA-15 y modificados con diferentes contenidos de Ti. El difractograma de DRX en polvo muestra una señal amplia de 15 a 35° comúnmente reportada para materiales SBA-15[11]. Reflexiones en 25, 38, 48, 54, 55 y 62° correspondieron a (101), (004), (200), (105), (211) y (204) planos de la fase anatasa (JCPDS 21-1272) [38, 39]. Dicha fase es correspondiente al TiO₂. La señal principal de la anatasa se ubica en la posición 25° de 2θ, dicha señal se observa completamente definida para el soporte Ti(10)-SBA-15 esto debido a que en los materiales se incorporó inicialmente el TiO₂ en el interior de los poros, pero posteriormente obtuvieron segregados en la superficie del mismo óxido que incrementan las señales correspondientes a la formación de la fase anatasa [40,41].

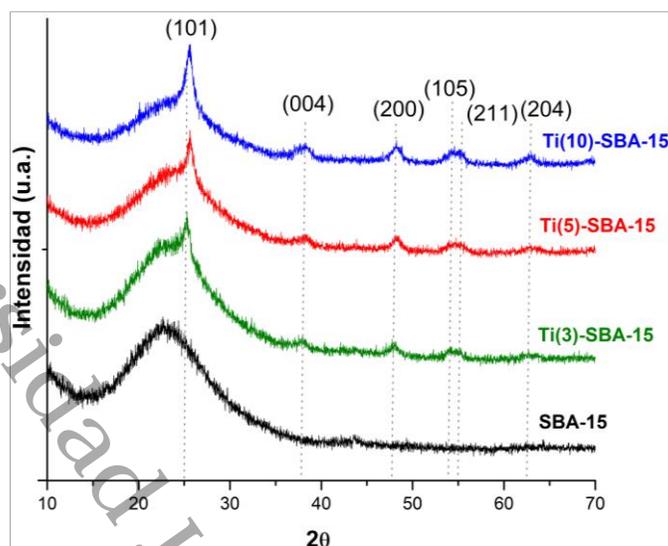


Figura 3.6 DRX de soportes Ti-SBA-15.

3.2.2 DRX de catalizadores

a) Catalizadores Pt-SBA-15

Los sólidos impregnados con Pt mostraron tres reflexiones principales a valores de 2θ de 39.8, 46.1 y 67.8°, asignados a las distancias interplanar de (111), (200) y

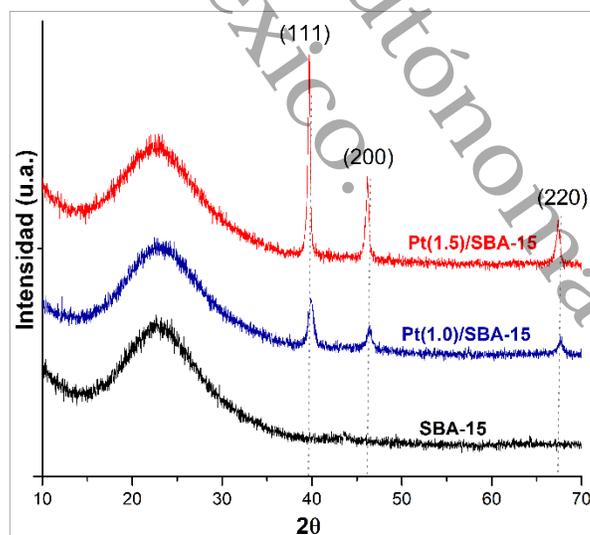


Figura 3.7 DRX de catalizador Pt/SBA-15.

(220) facetas de platino metálico cúbico centrado en la cara (PDF 01-087-0640) [42,43]. De manera similar se observó la señal amplia de 15° a 35° correspondiente a la sílice amorfa del soporte SBA-15. De acuerdo con el tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer se sabe que se formaron grandes cristales de Pt en la superficie de la sílice proporcionando señales intensas [44]. Inesperadamente, no

se encontraron especies de PtO_x compatibles. En el opuesto se evidenció Pt^0 metálico. En el pasado se ha informado que se encontró platino reducido en muestras calcinadas soportado en SBA-15 a pesar de que no se presentó ninguna explicación en esos casos. Consideramos que los restos orgánicos que podrían estar presentes en nuestros materiales mixtos podrían desempeñar un papel determinante en este hecho [58,61].

b) Catalizadores de Pt/Ti-SBA-15

La Figura 3.8 muestra el soporte Ti(3)-SBA-15 y los catalizadores Pt/Ti(3)-SBA-15. Se observan señales características de las reflexiones de fase anatasa (25, 38, 48, 55 y 62°) que coincide con los planos (101), (004), (200), (211) y (204), y de manera

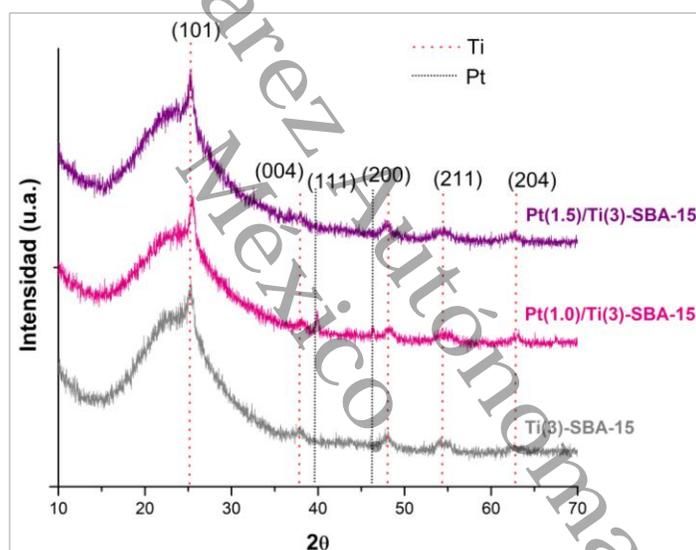


Figura 3.8 DRX de soporte y catalizadores de Pt/Ti(3)-SBA-15.

similar se observan en todas las figuras. Por otra parte, se aprecian señales correspondientes a Pt en los ángulos de 39.8° y 46.1° que se asignan a los espacios interplanares (111) y (200). Estas señales de Pt solo se muestran para a el catalizador Pt(1.0)/Ti(3)-SBA-15 y no para Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15.

En la Figura 3.9 se aprecia el soporte Ti(5)-SBA-15 y los catalizadores Pt/Ti(5)-SBA-15. En ambos catalizadores se observan señales características de Pt (39.8, 46.1, y 67.8°). Siendo más intensos para el catalizador correspondiente a Pt(1.0).

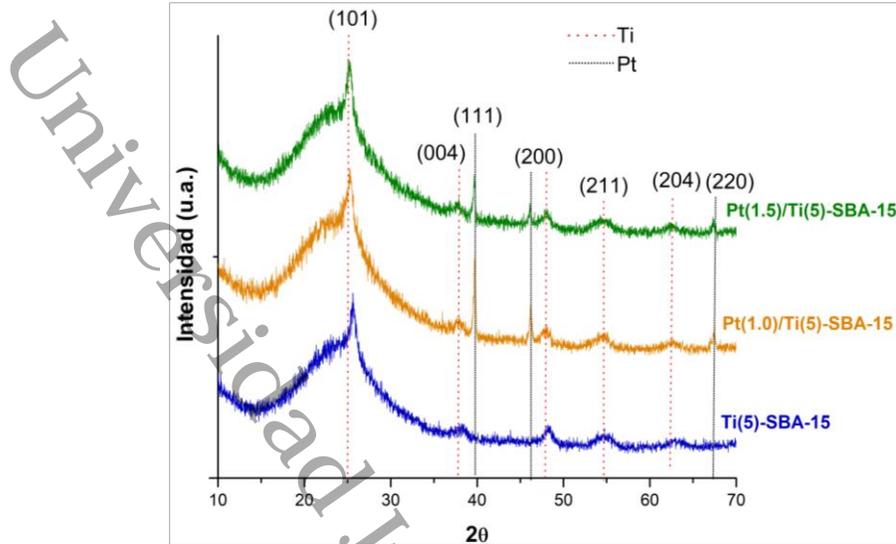


Figura 3.9 DRX de soporte y catalizadores de Pt/Ti(5)-SBA-15.

La Figura 3.10 muestra el soporte Ti(10)-SBA-15 y los catalizadores Pt/Ti(10)-SBA-15. Las señales características de Ti se ven más definidos en los tres materiales sintetizados en especial la posición 25° de fase anatasa que debido a la alta carga de Ti se obtuvieron los segregados en la superficie incrementando las señales [4,5]. De las reflexiones características de Pt solo se observa una ligera señal a 39.8° para el catalizador correspondiente a Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15, mientras para Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 no se observa.

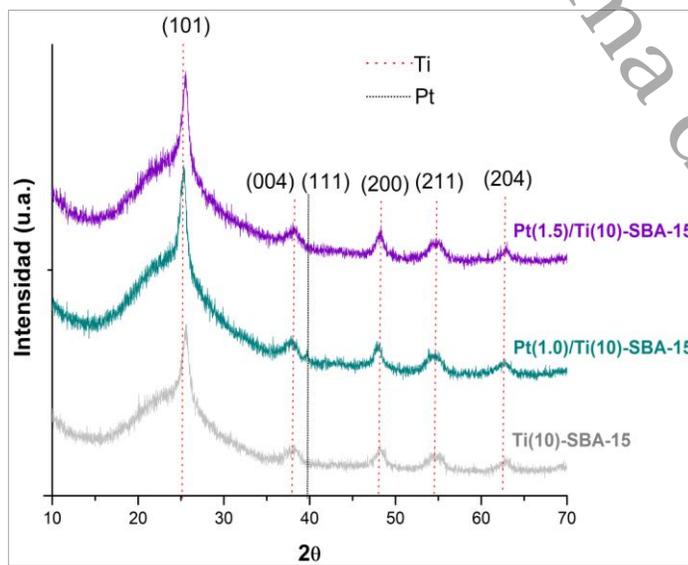


Figura 3.10 DRX de soporte y catalizadores de Pt/Ti(10)-SBA-15

De acuerdo con la fórmula de Scherrer y mediante el uso de la reflexión de Pt (111) más intensa, se estimó el tamaño de cristal correspondiente para los sólidos con SBA-15. El tamaño de cristal de Pt sobre la sílice aumentó dos veces al aumentar la carga de metales nobles del 1.0% al 1.5% en peso. La baja dispersión de Pt después de la impregnación, podrían producirse sinterización de partículas metálicas significativas durante la calcinación [62]. Los valores encontrados del tamaño de cristal se encuentran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Tamaño de cristal

| Muestra | Tamaño promedio de cristal (nm) |
|-----------------------|---------------------------------|
| Pt(1.0)/SBA-15 | 8.58 |
| Pt(1.5)/SBA-15 | 18.85 |
| Pt(1.0)/Ti(3)-SBA-15 | 18.73 |
| Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 | NE |
| Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | 29 |
| Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 | 22 |
| Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 | 11.96 |
| Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 | NE |

NE=Datos no suficientes para el cálculo

La adición de Ti en la matriz SBA-15 promovió fuertemente la dispersión de Pt como se observa en la Figura 3.10. Esencialmente, las reflexiones de Pt no discernibles en esos materiales impidieron la estimación del tamaño del cristal, aunque se evidenció en las imágenes HAADF-STEM un tamaño de partícula muy pequeño más allá del límite de detección de XRD. La interacción entre platino y titania incorporados en el soporte silíceo también proporcionó una alta dispersión de Pt y estabilidad de partículas depositadas contra la sinterización [62]. Vale la pena señalar que el método de incorporación de Ti en soportes también podría desempeñar un papel decisivo en la dispersión de Pt.

3.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

3.3.1 FTIR de soportes y catalizadores

En esta técnica se muestra información de diversas especies del material SBA-15 observando bandas vibracionales característica tales como; Si – OH, Si – O, Si – H,

Si – OC, Si – C, C – O y O – H. Todos los materiales fueron analizados en un número de onda de 4000 a 370 cm^{-1} .

En la Figura 3.11 se muestran resultados de los soportes SBA-15 y Ti-SBA-15 (3, 5 y 10% en peso). Las bandas anchas centradas alrededor de 3458 y 1634 cm^{-1} se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales y al agua y a la vibración por deformación de las moléculas de H_2O no disociadas y adsorbidas coordinadas a los centros de la superficie. El hombro a 3685 cm^{-1} en todos los espectros podría estar relacionado con grupos de silanol de superficie. Las absorciones a 2970 y 2857 cm^{-1} relacionadas con el modo de estiramiento degenerado $-\text{CH}_3$ y las vibraciones simétricas de estiramiento $-\text{CH}_2$, respectivamente, indicaron restos orgánicos de alcóxidos de Ti y Si utilizados durante la síntesis de soporte [63]. Como se mencionó en la sección anterior (DRX), esos restos orgánicos podrían contribuir a reducir las especies de platino depositadas apoyadas en los compuestos preparados. El pico de alrededor de 1081.4 cm^{-1} correspondió a la vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si, mientras que las bandas a ~ 803 y 458 cm^{-1} se originaron por modos de estiramiento simétrico y deformación de las uniones mencionadas anteriormente. Aunque la banda a 967 cm^{-1} podría considerarse típicamente provocada por enlaces Si-O-Ti en sólidos modificados con Ti también podría contener contribuciones de vibraciones de estiramiento Si-OH. La ausencia de titanio cristalino definidos en la superficie podría establecerse como el enlace de estiramiento Ti-O-Ti correspondiente a alrededor de 710 cm^{-1} , la cual no se identificó en los espectros estudiados. Por lo tanto, la fase anatasa evidenciada en los difractogramas de rayos X de las Figuras 3.6 y 3.10 podría estar relacionada con el TiO_2 encapsulado en la matriz silícea, probablemente debido a las muy diferentes tasas de reacciones sol-gel (hidrólisis-condensación) de los alcóxidos utilizados durante la síntesis [64]. En consecuencia, el butóxido de Ti altamente reactivo podría generar hidróxidos de titanio antes de la hidrólisis de TEOS. Finalmente, la banda a 458 cm^{-1} en los espectros estudiados podría estar relacionada con las vibraciones de flexión de Si-O-Si [36,41,45,46].

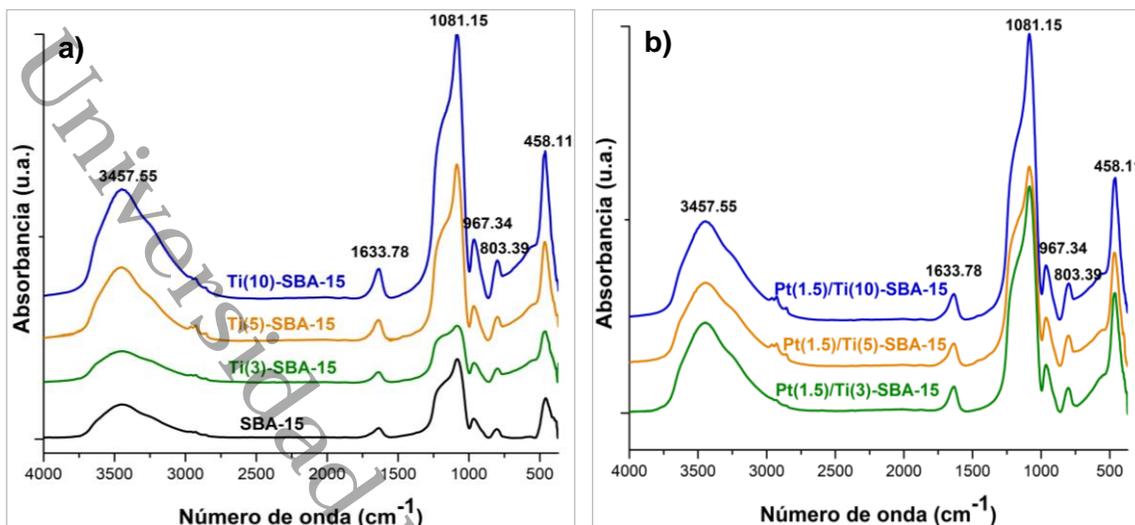


Figura 3.11 Espectros de FTIR de a) soportes y b) catalizadores.

3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

3.4.1 MEB de soportes

En la Figura 3.12 se muestran las micrografías la SBA-15 en donde se observa la morfología y los diferentes tamaños de las partículas del soporte. Esta sílice presenta formas de bastón o varillas, así como también partículas amorfas con longitud promedio de las barras de 1.9760 μm , características de materiales mesoporosos tipo SBA-15 [47,48].

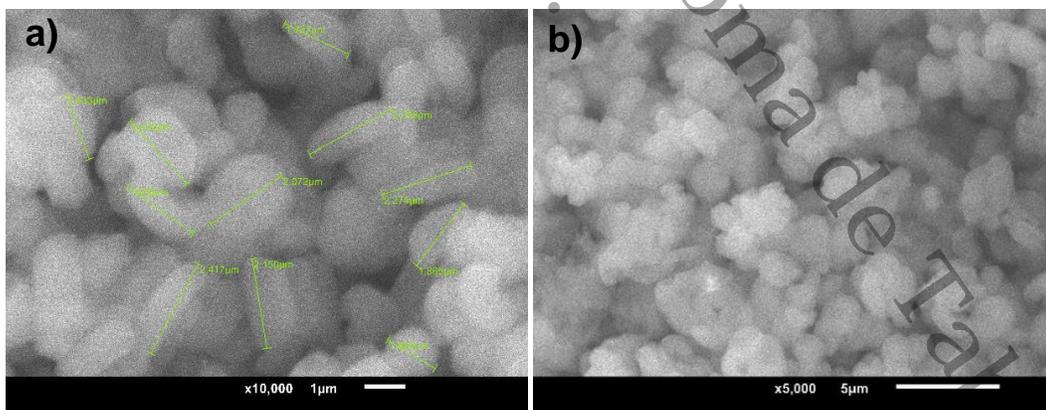


Figura 3.12 Morfología de las partículas del soporte SBA-15.

Para notar una diferencia significativa en la sílice SBA-15 al incorporar el Ti solo se analizó el soporte con mayor contenido en este caso Ti(10)-SBA-15 el cual se muestra en la Figura 3.13 No se observaron diferencias significativas en la morfología comparada con la SBA-15 lo que indica que la forma original se conserva. Después de la incorporación de Ti se observa la formación de pequeñas perlas de especies de TiO_2 , así como la acumulación de partículas segregadas en la superficie [49]. Comparando las mediciones de las Figuras 3.4 (a) y 3.5 (a) se tiene un tamaño de partícula promedio para el SBA-15 de $1.9760 \mu\text{m}$ y para el soporte Ti(10)-SBA-15 de $1.9311 \mu\text{m}$ respectivamente, indicando que no se encontró una variación significativa en el tamaño.

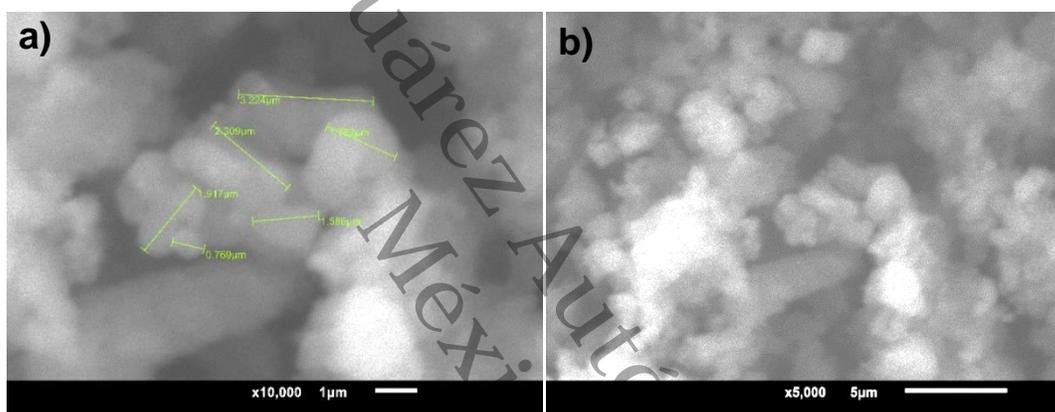


Figura 3.13 Morfología de las partículas del soporte Ti(10)-SBA-15.

3.4.2 MEB de catalizadores

a) Catalizadores de Pt/SBA-15

La morfología superficial que se observa en los catalizadores sintetizados permite apreciar que, a pesar de la incorporación de platino sus partículas exhiben la misma forma que el soporte SBA-15, indicando de esta manera que el material no sufre ninguna modificación. La Figura 3.14 muestra la morfología de los catalizadores Pt/SBA-15. La longitud de las barras en promedio es de $1.677 \mu\text{m}$. El tamaño promedio de las barras es de $1.589 \mu\text{m}$. De manera general el promedio de las barras del Pt/SBA-15 no vario mucho en comparación con el SBA-15 puro.

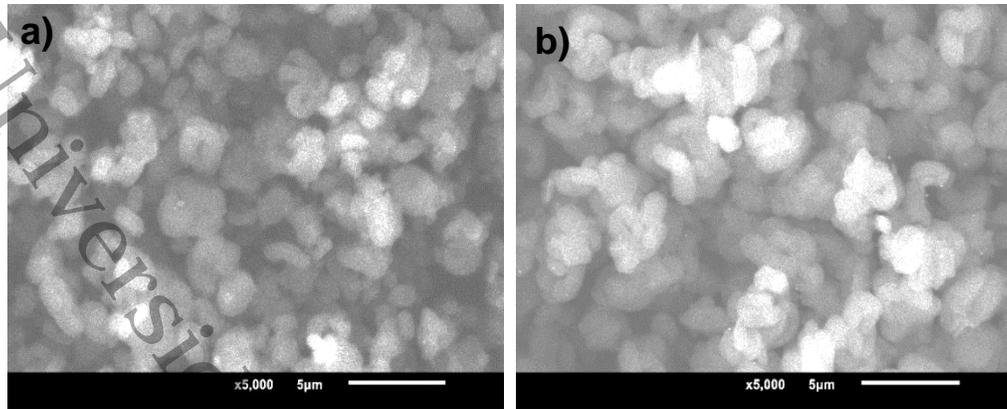


Figura 3.14 Micrografías de los catalizadores a) Pt(1.0)/SBA-15 y b) Pt(1.5)/SBA-15.

b) Catalizadores de Pt/Ti-SBA-15

De igual forma que los catalizadores anteriores las partículas conservan la morfología del soporte con formas de bastón o varillas de diferentes tamaños [49]. La Figura 3.15 presenta los catalizadores correspondientes en donde se observa que la morfología de la SBA-15 se mantuvo. En las micrografías es evidente la presencia de pequeñas perlas de TiO_2 que se observan en la superficie del material en forma de segregados y se hacen más evidente con el aumento del óxido en la sílice [29]. Como se puede apreciar en los tres catalizadores el tamaño de los bastones va creciendo a medida que aumenta la carga de TiO_2 , lo cual ya se encuentra reportado en la literatura [50].

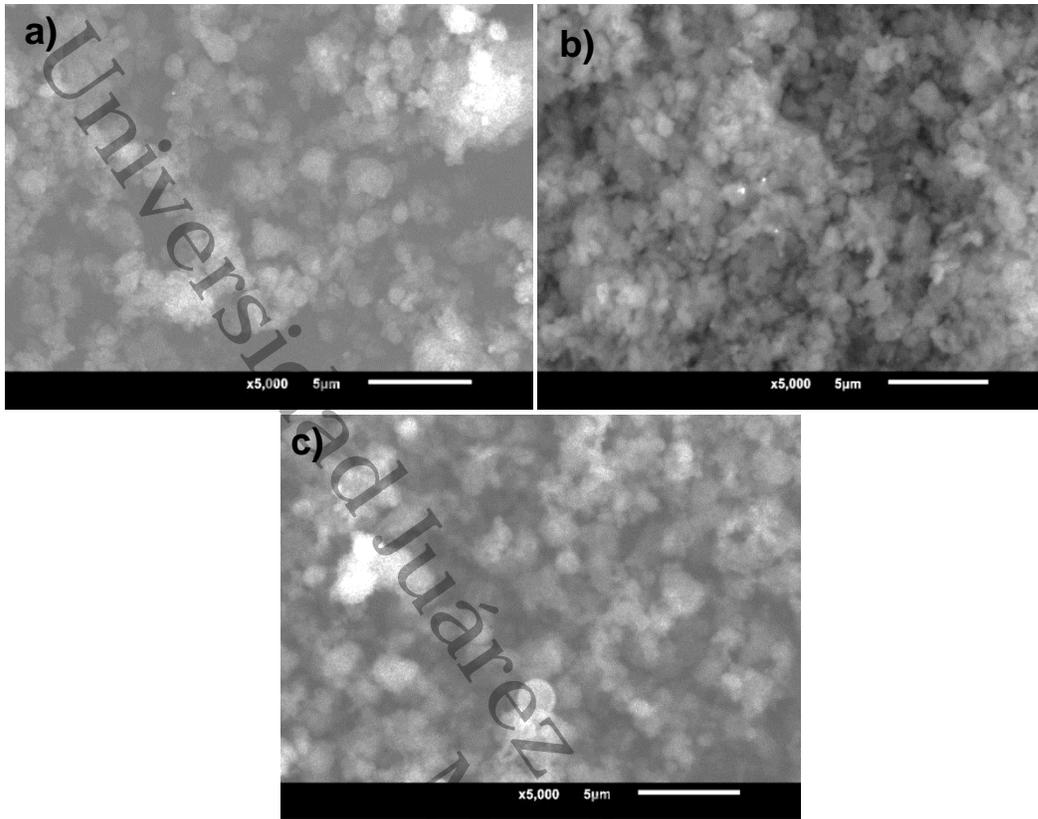


Figura 3.15 Micrografías de los catalizadores a) Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15, b) Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 y c) Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15.

Después de realizar el análisis de la textura de los materiales, se realizó el estudio de dispersión elemental en la superficie empleando un detector de dispersión de rayos X (EDS), para confirmar la dispersión homogénea de TiO_2 y Pt. En las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran las cantidades relativas de los elementos contenidos tanto en los soportes como en los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.5 Análisis elemental de los soportes

| Elemento | SBA-15 | Ti(10)-SBA-15 |
|---------------|------------|---------------|
| | % masa | % masa |
| C | 15.86 | 7.39 |
| O | 45.19 | 46.51 |
| Si | 38.95 | 28.59 |
| Ti | | 8.51 |
| Total: | 100 | 100 |

Tabla 3.6 Análisis elemental de los catalizadores Pt/SBA-15

| Elemento | Pt(0.5)/SBA-15 | Pt(1)/SBA-15 | Pt(1.5)/SBA-15 |
|---------------|----------------|--------------|----------------|
| | % masa | % masa | % masa |
| C | 10.41 | 10.24 | 10.12 |
| O | 51.59 | 43.12 | 39.05 |
| Si | 37.59 | 45.98 | 49.28 |
| Pt | 0.41 | 0.66 | 1.55 |
| Total: | 100 | 100 | 100 |

Tabla 3.7 Análisis elemental de los catalizadores Pt/Ti-SBA-15.

| Elemento | Pt(1.5)/Ti(3)SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(5)SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(10)SBA-15 |
|---------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | % masa | % masa | % masa |
| C | 15.18 | 12.10 | 12.11 |
| O | 45.52 | 45.66 | 44.60 |
| Si | 34.66 | 36.74 | 34.77 |
| Ti | 3.12 | 4.01 | 7.23 |
| Pt | 1.52 | 1.49 | 1.29 |
| Total: | 100 | 100 | 100 |

3.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

3.5.1 MET de soportes

Los materiales sintetizados fueron analizados mediante la técnica de caracterización MET en donde se obtuvieron diferentes micrografías. A lo largo de la dirección del eje del poro el soporte SBA-15 muestra una estructura hexagonal ordenada, mientras que las micrografías tomadas perpendicularmente al eje del poro se observan canales cilíndricos uniformes, paralelos entre sí, lo que demuestra la existencia de una estructura hexagonal 2D de simetría espacial de $p6mm$. En la Figura 3.16 se observa el material sintetizado y se confirma que es un material mesoporoso tipo SBA-15 [51-52].

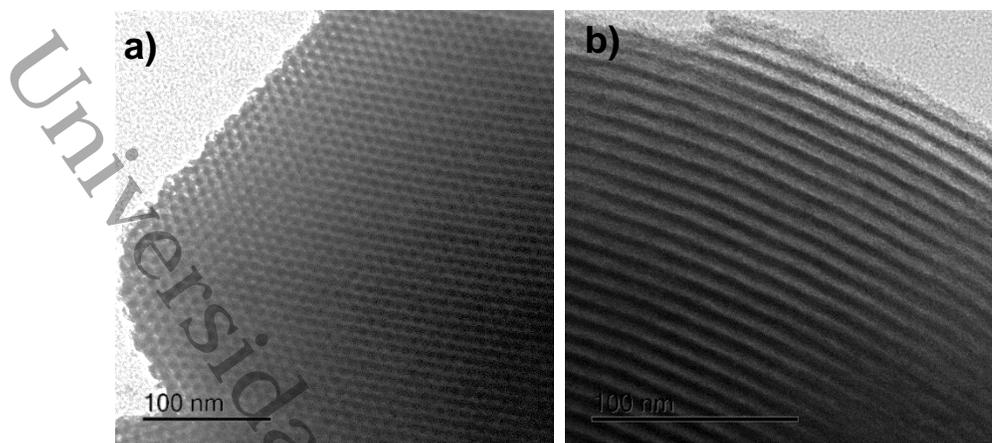


Figura 3.16 Imágenes por MET del SBA-15, a) a lo largo de la dirección del eje del poro y b) perpendicular al eje del poro.

Para los soportes modificados con Ti solo se analizó el soporte con mayor contenido Ti(10)-SBA-15 el cual se muestra en la Figura 3.17 Esta técnica se realizó para averiguar la localización de las especies de TiO_2 en la SBA-15. En las micrográficas se observan partículas redondas de anatasa, algunas de ellas segregadas en SBA-15 mientras que otras estaban claramente incrustadas en las matrices silíceas ordenadas. Las muestras presentan canales y poros correspondientes a la SBA-15 indicativos de una mesoestructura hexagonal 2D sin modificación incluso después de la carga de TiO_2 [53].

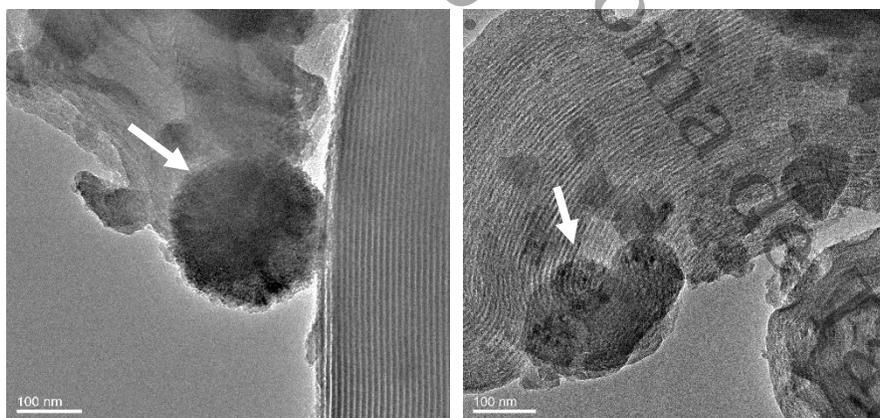


Figura 3.17 Imágenes por MET del soporte Ti(10)-SBA-15.

3.5.2 MET de catalizadores

Para los catalizadores de Pt/SBA-15 solo fue analizado el de mayor contenido Pt(1.5)/SBA-15 que se muestra en la Figura 3.18. Se observa claramente las matrices hexagonales ordenadas esto indica que la estructura de SBA-15 está bien conservada después de la incorporación del metal. En las micrografías se identificó el tamaño grande de cristales que ocasionan una baja homogeneidad de Pt en todo el material. Por lo anterior, se observan espacios amplios sin la presencia de partículas de Pt en la superficie [54]. Con estas imágenes se comprueba la intensidad de los picos que se detectaron en DRX.

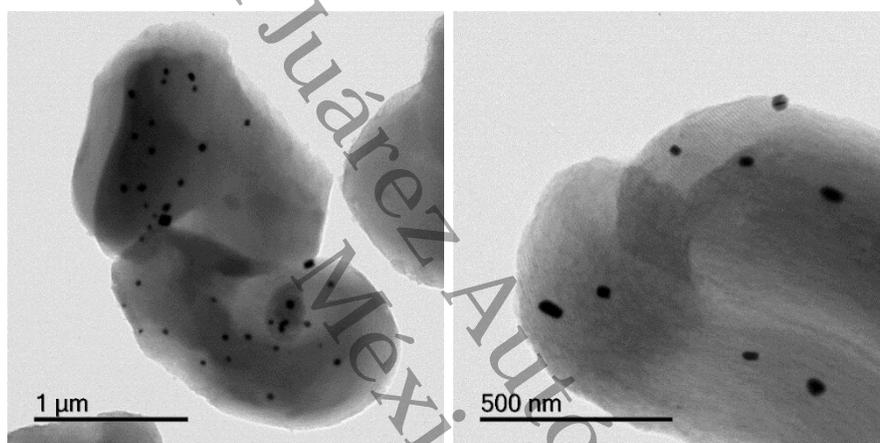


Figura 3.18 Imágenes por MET del catalizador Pt(1.5)/SBA-15.

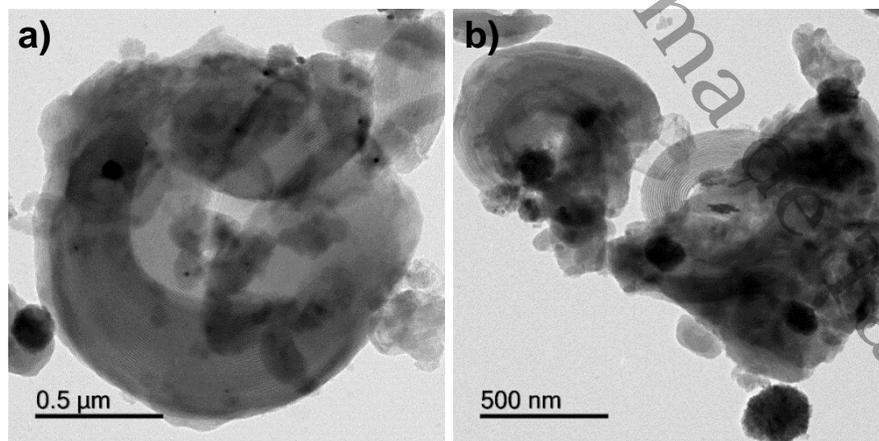


Figura 3.19 Imágenes por MET de los catalizadores, a) Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 y b) Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15.

La Figura 3.19 muestra las micrografías de los catalizadores que contienen Pt y Ti las cuales presentan canales y poros con mesoestructura hexagonal 2D correspondientes a la SBA-15. De igual forma se observa partículas redondas y segregados de la fase anatasa en la superficie del material. En todos los materiales se evidenciaron tanto canales paralelos ordenados (SBA-15) como especies mesoporosas desordenadas (relacionadas con la fase de TiO_2). Estos resultados sugirieron que las fases de Titania podrían incorporarse dentro de la red mesoporosa [65].

La Figura 3.20 muestra las micrografías de los catalizadores Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 y Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15. Como en los materiales anteriores se observa canales y poros con mesoestructura hexagonal 2D correspondientes a la SBA-15. Por otro lado, se observa partículas redondas y segregados de Titania.

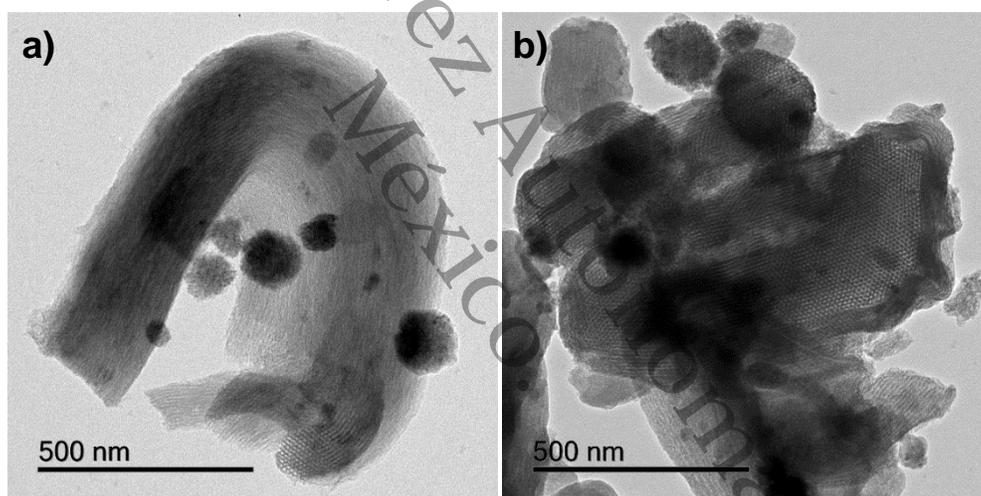


Figura 3.20 Imágenes por MET de los catalizadores, a) Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 y b) Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15.

Para obtener una mejor comprensión del estado de dispersión de Pt en los catalizadores, las muestras estudiadas preparadas se analizaron mediante STEM de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM). En esta técnica, se explora una sonda finamente enfocada de electrones de alta energía del microscopio electrónico de transmisión de exploración (STEM) a través de una muestra delgada para analizarla. Aunque la mayor parte del haz podría difractarse en ángulos pequeños, algunos podrían dispersarse a través de unos mucho más grandes, un componente anular recoge este haz difractado y lo utiliza para formar la llamada

imagen de contraste Z. Como la sección transversal para este tipo de dispersión depende del cuadrado del número atómico (Z) de los átomos analizados (es decir, Z^2), las micrografías correspondientes podrían permitir la creación de perfiles de composición química en función del contraste de la imagen [66]. Por lo tanto, en las imágenes HAADF-STEM, los átomos más pesados (como los Pt) aparecen más brillantes que los más ligeros (como los de Ti o Si). Además, esa técnica se ha aplicado en el pasado para estudiar la dispersión de Pt impregnada en muestras de SBA-15 [67].

Algunas partículas de Pt se depositaron preferiblemente en la fase de Titania, aunque también se evidenciaron algunos cristales de Pt dentro del material mesoporoso SBA-15 (Figura 3.21 (a)). Se encontraron partículas de metal noble extremadamente pequeñas (~ 2 nm) sobre la fase de TiO_2 (Figura 3.21 (b)) en total acuerdo con lo encontrado por XRD (Figura 3.10) donde esos pequeños cristales no se pudieron detectar. Sin embargo, también se encontraron grandes cristales cúbicos de platino (Figura 3.21) en muestras soportadas en catalizadores Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15. Esas partículas podrían resultar de la sinterización por la calcinación a 500 °C de partículas de metal noble depositadas originalmente en la superficie del soporte silíceo. Podrían ser propensos a la sinterización debido a su interacción débil con la superficie de SiO_2 ordenada, según lo informado por otros [68].

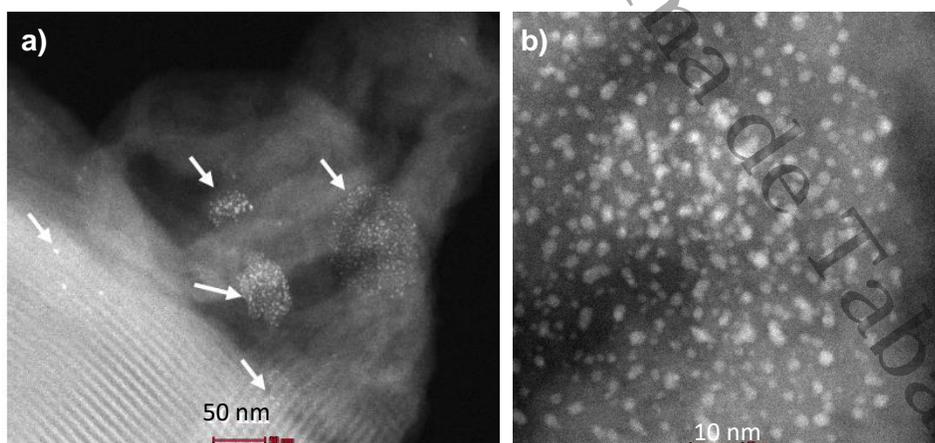


Figura 3.21 Imágenes HAADF-STEM del catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15.

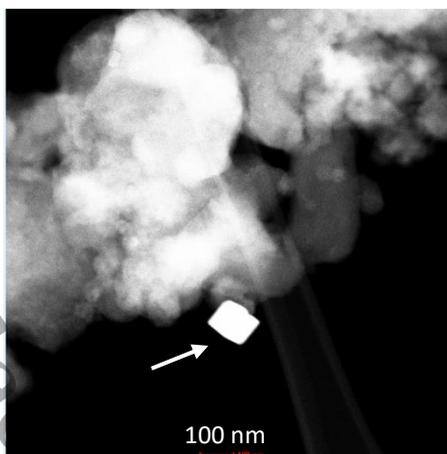


Figura 3.22 Imágenes HAADF-STEM del catalizador Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15.

3.6 Actividad catalítica en la hidrodeshidrogenación de guayacol

La actividad catalítica de los materiales de Pt soportado en SBA-15 modificados con diferentes contenidos de (% en peso) Ti fue evaluada en la reacción de hidrodeshidrogenación de guayacol a 215 °C y 400 psi, utilizando como disolvente n-decano.

Las vías de reacción son diferentes según los catalizadores y las condiciones de reacción empleadas. En general, hay dos vías de reacción, en la primera ruta ocurre una desmetilación (DME) de guayacol para producir catecol que posteriormente se desoxigena a fenol y en la segunda ruta ocurre una desmetoxilación (DMO) para formar directamente fenol. Posteriormente en la primera ruta ocurre una sustitución de un grupo metilo sobre el anillo aromático y se produce la ruptura de C—O entre el grupo hidroxilo y el anillo aromático por hidrogenólisis para producir tolueno. La segunda ruta tiene dos caminos: La hidrogenólisis (desoxigenación directa) hacia benceno y la hidrogenación (HYD) del anillo aromático que produce especies intermediarias para posteriormente formar ciclohexeno y ciclohexano [21,55,16].

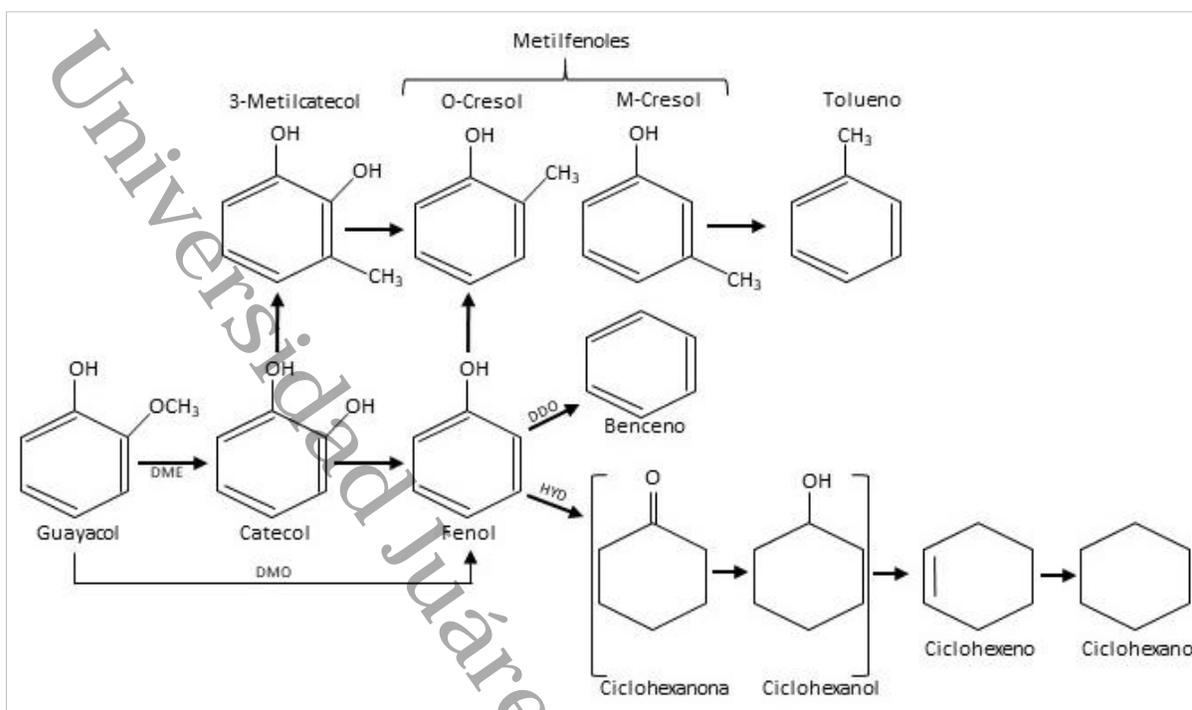


Figura 3.23 Esquema propuesto para HDO de guayacol.

3.6.1 Conversión de catalizadores

La Tabla 3.8 muestra las conversiones a las 4 h de reacción. Se observa que la conversión más alta la presentó el catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 con 89%, seguido de Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 con 78% y finalmente Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 con 56%. En cuanto a los últimos catalizadores se observa que solo alcanzaron 25 y 7% de conversión siendo los más bajos. De acuerdo a este comportamiento de los materiales consideramos que para tener buenas conversiones es necesario combinar una concentración alta de TiO₂ con una baja de Pt y viceversa. En la Figura 3.24 se observa mejor esta tendencia.

Tabla 3.8 Conversión de los catalizadores a las 4 h de reacción.

| Catalizador | Conversión (%) a 4 h |
|-----------------------|----------------------|
| Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 | 78 |
| Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | 56 |
| Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 | 7 |
| Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 | 89 |
| Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 | 25 |

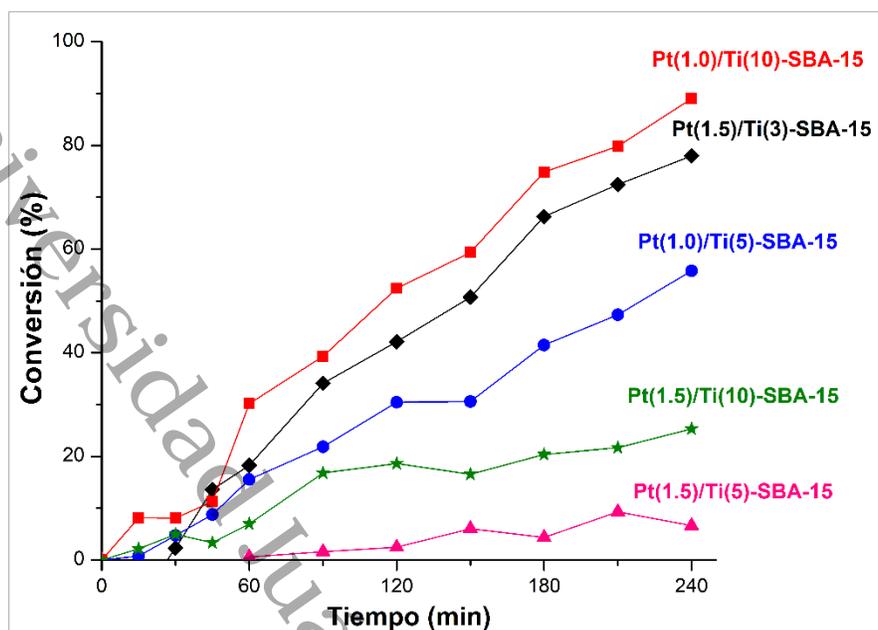


Figura 3.24 Perfil de conversión de guayacol de catalizadores a 215°C y 450 psi.

Los resultados analizados en conversión dan la pauta para afirmar que el área no es factor importante en este apartado ya que los catalizadores más altos en conversión presentan el área más baja que el resto. En cuanto a DRX los catalizadores más altos (Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 y Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15) no presentan picos característicos de Pt por consiguiente no fue posible el cálculo de tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Scherrer se considera que fueron más homogéneos.

3.6.2 Selectividad que presentan los catalizadores

En la Tabla 3.9 se muestran las selectividades hacia productos para cada catalizador a las 4 h de reacción. En cada catalizador los productos variaron, pero de manera general predominan los siguientes: ciclohexano-benceno, tolueno, ciclohexanol, cresol y catecol.

Tabla 3.9 Selectividades hacia productos para cada catalizador a las 4 h de reacción a 215°C y 450 psi.

| Productos/Catalizador | Pt(1.5)/Ti(3) SBA-15 | Pt(1.0)/Ti(5) SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(5) SBA-15 | Pt(1.0)/Ti(10) SBA-15 | Pt(1.5)/Ti(10) SBA-15 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ciclohexano-Benceno | 17.11 | 10.06 | 0.35 | 20.34 | 1.66 |
| Ciclohexeno | 0 | 0 | 0.38 | 0 | 0 |
| Tolueno | 0.39 | 1.00 | 0.32 | 0 | 0.28 |
| Fenol | 0 | 0 | 7.31 | 0 | 11.66 |
| Ciclohexanol | 11.36 | 1.85 | 0 | 0 | 0 |
| Cresol | 5.97 | 37.36 | 72.62 | 14.56 | 66.10 |
| Catecol | 13.69 | 11.22 | 10.27 | 15.40 | 11.13 |
| Otros | 27.35 | 18.39 | 4.35 | 49.70 | 4.97 |
| TOTAL: | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

A continuación, se muestra dos gráficas de selectividad correspondiente a los catalizadores de conversión más alta.

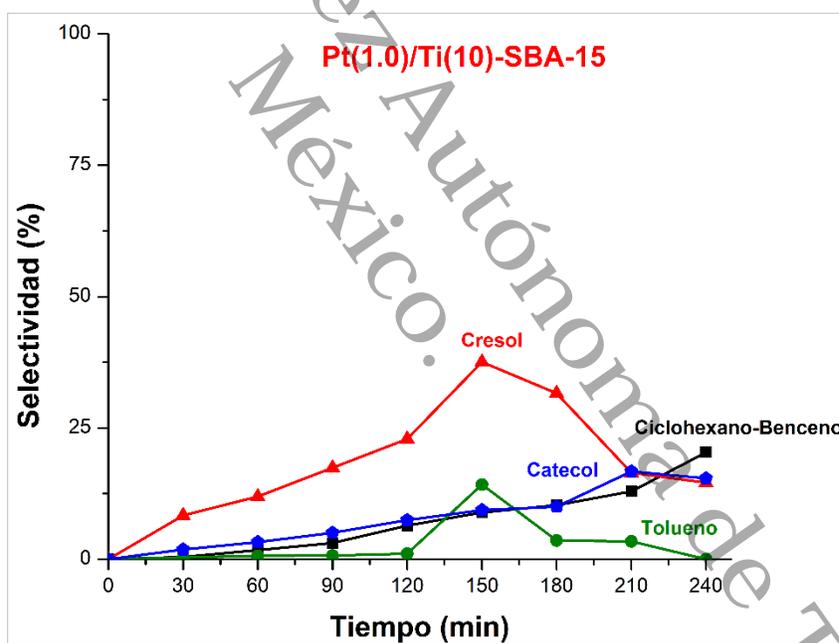


Figura 3.25 Gráfica de selectividad del catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 a 215°C y 450 psi.

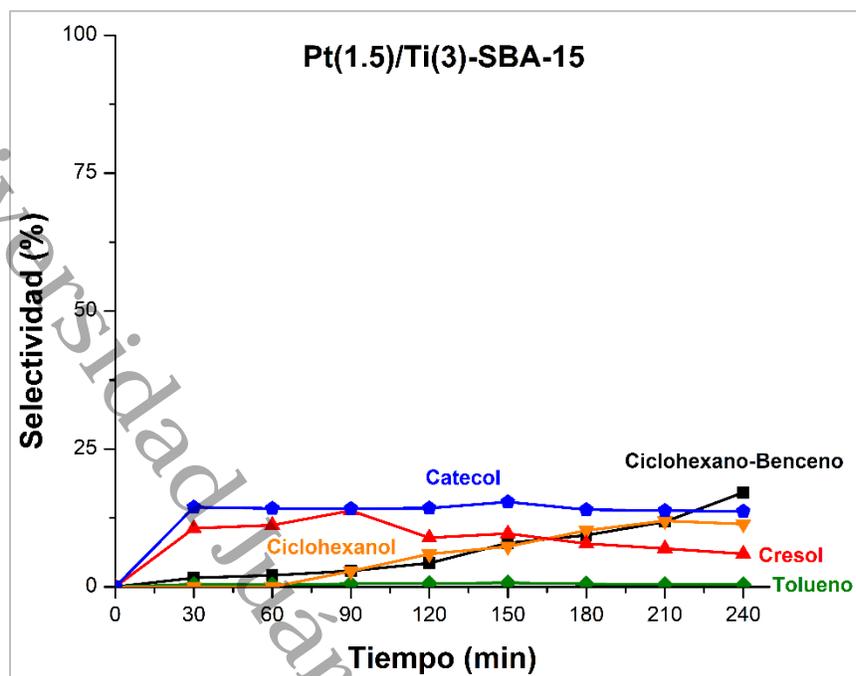


Figura 3.26 Gráfica de selectividad del catalizador Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 a 215°C y 450 psi.

Las selectividades que se obtuvieron indican que los catalizadores utilizaron ambas rutas de reacción mencionadas al principio del apartado. Para el catalizador con conversión más alta Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 (Figura 3.25) se inicia con la primera ruta ya que se nota la aparición del cresol y tolueno sin embargo, después de las dos horas y media de reacción desaparece el tolueno y el cresol comienza a disminuir y se hace evidente el aumento del ciclohexano-benceno el cual se orienta más hacia benceno. En esta última parte predomina la segunda ruta donde se lleva a cabo la hidrogenólisis (desoxigenación directa) hacia benceno. Para el catalizador Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 (Figura 3.26) se observan las dos rutas de reacción sin embargo, predomina la segunda ruta con la hidrogenación (HYD) del anillo aromático que produce especies intermediarias como el ciclohexanol para formar ciclohexano.

3.6.3 % HDO de productos para cada catalizador

La metodología para calcular el % HDO de guayacol con los diferentes catalizadores se describe en el Apéndice A. Para determinar el porcentaje de desoxigenación de guayacol con los catalizadores correspondientes, se divide la sumatoria de

productos sin oxígeno (benceno-ciclohexano, ciclohexeno, o-xileno y tolueno) sobre la sumatoria de productos totales más el reactivo, el resultado obtenido se multiplica por 100.

En la Tabla 3.10 se muestran los porcentajes de HDO para cada catalizador. Se puede observar que los catalizadores que mayor porcentaje de HDO obtuvieron son aquellos que presentan las conversiones más altas e incluso en el mismo orden, esta información se confirma con la tabla de selectividades (Tabla 3.9) donde se muestra la cantidad de producto presente para cada catalizador.

Tabla 3.10 % HDO para cada catalizador.

| Catalizadores | % HDO |
|-----------------------|-------|
| Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 | 34 |
| Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 | 29 |
| Pt(1.5)/Ti(5)-SBA-15 | 5 |
| Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 | 44 |
| Pt(1.5)/Ti(10)-SBA-15 | 6 |

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los soportes a base de SBA-15 modificado con diferentes contenidos de Ti (3, 5 y 10% peso). Estos materiales se impregnaron con los porcentajes de Pt 1.0 y 1.5% peso, en ambos materiales se presentaron estructuras hexagonales 2D con partículas en forma de bastón y varillas que son características de materiales mesoporosos tipo SBA-15.

En las técnicas de caracterización realizadas se encontró que en fisisorción de nitrógeno la SBA-15 presentó área de 800 m²/g que disminuía progresivamente al aumentar el contenido de Ti en los compuestos, esta incorporación afectó propiedades texturales (S_{BET} , V_p y D_p) debido a los segregados de TiO₂ que se formaron en la superficie. Para DRX se encontraron señales, una amplia identificada (rango de 15-35°) para materiales tipo SBA-15 y otras a la fase anatasa que aumentaron su intensidad con el contenido de Ti. Los sólidos impregnados de Pt mostraron señales de platino metálico cúbico centrado en la cara. De acuerdo con la fórmula de Scherrer y mediante el uso de la reflexión de Pt (111) más intensa, se estimó el tamaño de cristal correspondiente para los sólidos que va de 10 a 22 nm. En FT-IR los resultados obtenidos confirman la presencia de las interacciones características del material mesoporoso tipo SBA-15. Al incorporar Ti en la sílice mesoporosa SBA-15 las bandas siguen presentes (por lo cual estos grupos funcionales persisten), pero como es de esperarse la intensidad de las mismas va en aumento conforme se incrementa la proporción de Ti.

En MEB la morfología de SBA-15 exhibió formas de bastón o varillas, así como también partículas amorfas. Para materiales modificados con Ti no se mostraron diferencias significativas en la morfología del SBA-15 e incluso después de impregnar Pt.

En MET se exhibió la estructura mesoporosa altamente ordenada del SBA-15 en forma hexagonal con poros de alrededor de 6 nm. Además, se observó claramente una estructura bien ordenada constituida por canales uniformes a lo largo del eje de los poros. Con respecto a los sólidos SBA-15 a diversas concentraciones de Ti, se observaron partículas redondas de titanía anatasa, algunas de ellas segregadas de SBA-15 mientras que otras estaban claramente incrustadas en las matrices silíceas.

ordenadas. También se encontraron grandes cristales cúbicos de platino en muestras soportadas en SBA-15 que contienen Ti. Esas partículas podrían resultar de la sinterización bajo calcinación a 500 °C de partículas de metal noble depositadas originalmente en la superficie externa del soporte silíceo.

En la reacción de hidrogenación de guayacol se evaluaron los catalizadores sintetizados. Los resultados obtenidos indican que Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15 presentó la mayor conversión, seguido de los catalizadores Pt(1.5)/Ti(3)-SBA-15 y Pt(1.0)/Ti(5)-SBA-15 indicando de esta manera que para tener buenas conversiones es necesario combinar una concentración alta de TiO₂ con una baja de Pt.

De acuerdo a los resultados de reacción podemos concluir que las propiedades texturales específicamente el área no fue un factor determinante en la reacción de HDO.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Cálculo del % HDO de guayacol

Para determinar el porcentaje de hidroxigenación de guayacol con los catalizadores correspondientes a cualquier tiempo de reacción, se divide la sumatoria de productos sin oxígeno (ciclohexano-benceno, ciclohexeno, tolueno y o-xileno) sobre la sumatoria de productos totales más el reactivo, posteriormente el resultado se multiplica por 100. En la Tabla 5.1 se muestran las áreas obtenidas del cromatógrafo a 4 horas de reacción para determinar el porcentaje de desoxigenación de guayacol con el catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15.

$$\%HDO = \frac{\sum(\text{Área de productos sin oxígeno})}{\sum(\text{Área total de productos}) + \text{reactivo}} \times 100$$

$$\%HDO = \frac{\sum(207.27 + 11.22 + 39.77 + 96.43)}{1,653.29} \times 100 = 21.45$$

Tabla 5.1 Área de productos y reactivo para determinar el % HDO de guayacol a 4 horas de reacción con el catalizador Pt(1.0)/Ti(10)-SBA-15.

| Productos | Áreas |
|--|----------|
| Etanol | 10.92 |
| Tetrahidrofurano | 20.22 |
| Ciclohexano-Benceno | 207.27 |
| p-xileno | 11.22 |
| m-xileno | 39.77 |
| o-xileno | 96.43 |
| Cresol | 442.27 |
| Catecol | 243.39 |
| Creosol | 4.57 |
| Productos sin identificar | 572.56 |
| Guayacol | 4.67 |
| $\sum(\text{Áreas de productos})$ + reactivo | 1,653.29 |

REFERENCIAS

- [1]. BP Statistical Review of World, June 2018. Fecha de acceso 28-Ene-2019, sitio web BP Energy Outlook: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [2]. Pedro Joaquín Coldwell, Leonardo Beltrán Rodríguez, Aldo Ricardo Flores Quiroga. (2017). Balance nacional de energía 2017. Fecha de acceso 22 enero 2019, de Secretaria de Energía Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energia_2017.pdf
- [3] Informe estadístico mundial de energía de BP 2018. Fecha de acceso 28-Ene-2019, sitio web BP Energy Outlook: https://www.bp.com/es_mx/mexico/InformeEstadisticoMundial-BP-2018.html
- [4]. Biomass explained. Fecha de acceso 29-Ene-2019, del sitio web de la U.S. Energy Information Administration's (EIA): https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=biomass_home
- [5] Syed Ali Ashter. Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass, capítulo 2, páginas 11-36.
- [6]. M.V. Rodionova a, R.S. Poudyal b,c, I. Tiwari d, R.A. Voloshin a, S.K. Zharmukhamedov. Biofuel production: Challenges and opportunities. *International journal of hydrogen energy*, xxx, 1-12, 2016.
- [7]. Mercedes Ballesteros and Paloma Manzanares. *Liquid Biofuels. Biofuels Unit, Energy Department*. CIEMAT. Madrid, España. capítulo 3,113-141.

- [8]. Sindhu, R, Binod, P., Pandey, A., Ankaram, S., Duan, Y., & Awasthi, M. K. Biofuel Production From Biomass. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, 79–92, 2019.
- [9] Meena Marafi, Antony Stanislaus, Edward Furimsky. Hydroprocessing Technology, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts (Second Edition)*, Chapter 3, 27-66, 2017.
- [10]. Ankit Sonthalia, Naveen Kumar. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review, *Journal of the Energy Institute xxx*,1-17, 2017.
- [11] J.G. Pacheco Sosa. *Desoxigenación catalítica de triglicéridos y ácidos carboxílicos para la obtención de combustibles líquidos*. (Tesis de doctorado). Centro de investigación científica de Yucatán A.C. Mérida, Yucatán. 2016.
- [12] Jerome A. Ramirez, Richard J. Brown and Thomas J. Rainey. A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. *Energies*, 8, 6765-6794, 2015. [doi:10.3390/en8076765](https://doi.org/10.3390/en8076765)
- [13] Kirtika Kohli, Ravindra Prajapati and Brajendra K. Sharma. Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries. *Energies*, 12, 233, 2019. [doi:10.3390/en12020233](https://doi.org/10.3390/en12020233)
- [14] Theodore Dickerson and Juan Soria. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies*, 6, 514-538, 2013. [doi:10.3390/en6010514](https://doi.org/10.3390/en6010514)
- [15] Shuang Chen, Guilin Zhou, Caixia Miao. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 568–589, 2019.

- [16] J. Cruz Mendoza. *Hidrodesoxigenación de guaiacol con catalizadores de Pt soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada con La*. (Tesis de licenciatura). Universidad Veracruzana. Coatzacoalcos, Veracruz 2017.
- [17] Raikwar D, Munagala M, Majumdar S, Shee D. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Mo, W and Ta modified supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, 2018.
- [18]. Kordouli E, Pawelec B, Kordulis C, Lycourghiotis A, Fierro JLG. Hydrodeoxygenation of phenol on bifunctional Ni-based catalysts: Effects of Mo promotion and support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018.
- [19]. Yifeng Hea, Yuwei Biea, Juha Lehtonen, Ronghou Liua, Junmeng Cai. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of lignin-derived pyrolysis bio-oil over zirconia-supported Rh catalyst: Process optimization and reaction kinetics. *Fuel*, 239, 1015-1027, 2019.
- [20]. Chanakya Rangaa, Vaios I. Alexiadisa, Jeroen Lauwaertb, Rune Lødengc, Joris W. Thybaut. Effect of Co incorporation and support selection on deoxygenation selectivity and stability of (Co)Mo catalysts in anisole HDO. *Applied Catalysis A, General*, 571, 61-70, 2019.
- [21]. Zhong He, Maocong Hu, Xianqin Wang. Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO₂: Promotereffects. *Catalysis Today*, xxx, xxx-xxx, 2017.
- [22]. Sharanjit Singh, Ravinder Kumar, Herma Dina Setiabudi, Sonil Nanda, Dai-Viet N. Vo. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. *Applied Catalysis A, General*, 559, 57-74, 2018.

[23]. Pingbo Zhang, Hao Wu, Mingming Fan, Wenjuan Sun, Pingping Jiang, Yuming Dong. Direct and postsynthesis of Ti-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production. *Fuel*, 235, 426-432, 2019.

[24]. Yongxing Yang, Cristina Ochoa-Hernández, Patricia Pizarro, Víctor A. de la Peña O'shea, Juan M. Coronado, David P. Serrano. Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts for anisole hydrotreating under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 206-213, 2016.

[25]. Sharafadeen Gbadamasi, Tammar Hussein Ali, Lee Hwei Voon, Abdulazeez Yusuf Atta, Putla Sudarsanam, Suresh K. Bhargava, Sharifah Bee Abd Hamid. Promising Ni/Al-SBA-15 catalysts for hydrodeoxygenation of dibenzofuran into fuel grade hydrocarbons: Synergetic effect of Ni and Al-SBA-15 support. *RSC Advances*, 00, 1-3, 2015.

[26] Yongxing Yang, Cristina Ochoa-Hernández, Patricia Pizarro, Víctor A. de la Peña O'Shea, Juan M. Coronado, David P. Serrano. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni/Py/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate. *Fuel*, 144, 60-70, 2015.

[27]. Jose Iglesias, Juan A. Melero, Javier Sainz-Pardo. Direct synthesis of organically modified Ti-SBA-15 materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 291, 75-84, 2008.

[28] M.M.Araujo, L.K.R.Silva, J.C.Sczancoski, M.O.Orlandi, E.Longo, A.G.D.Santos, J.L.S.S, R.S.Santos, G.E.Luz Jr., L.S.Cavalcante. Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior, *Applied Surface Science*, 2016.

- [29]. Parmila Devi, Umashankar Das, Ajay K. Dalai. Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 346, 477-488, 2018.
- [30]. Rajesh V. Sharma, Chinmoy Baroi, Ajay K. Dalai. Production of biodiesel from unrefined canola oil using mesoporous sulfated Ti-SBA-15 catalyst. *Catalysis Today*, xxx, xxx-xxx, 2014.
- [31]. K. Flodström; V. Alfredsson. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 59, 167-176, 2003.
- [32] G. Li and X. S. Zhao. Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3569-3573, 2006.
- [33] M. Santhosh Kumar, De Chen, John C. Walmsley, Anders Holmen. Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis communications*, 9, 747–750, 2008.
- [34] K.S.W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* 57 603-619, 1985.
- [35] S. Guimarães Sanches, J. Huertas Flores, M. I. Pais da Silva. Ti dispersion on SBA-15 porous host to enhance photocatalytic hydrogen production, *Journal of Molecular Structure*. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.05.044, 2018.
- [36] Yosep Han, Hyunjung Kim, Jaikoo Park, Sang-hwa Lee, Jae-yong Kim. Influence of Ti doping level on hydrogen adsorption of mesoporous Ti-SBA-15 materials prepared by direct synthesis. *international journal of hydrogen energy*, 37, 14240-14247, 2012.

- [37] Yuan T. Lai, Tse C. Chen, Yi K. Lan, Bo S. Chen. Pt/SBA-15 as a Highly Efficient Catalyst for Catalytic Toluene Oxidation. *ACS Catalysis*, 4, 3824–3836, 2014.
- [38] Vijay K. Tomer a, Suman Jangraa, Ritu Malik b, Surender Duhan. Effect of in-situ loading of nano titania particles on structural ordering of mesoporous SBA-15 framework. *Colloids and Surfaces A: Physicochem.*, 466, 160–165, 2015.
- [39] L.A. Calzada, R. Castellanos, L.A. García, T.E. Klimova. TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.015>.
- [40] Shih-Yuan Chen,a Chih-Yuan Tang,b Jyh-Fu Lee,. Effect of calcination on the structure and catalytic activities of titanium incorporated SBA-15. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2255–2265, 2010.
- [41] J.C. Espinoza Tapia. *Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando nanomateriales de TiO₂, ZnO y CuO soportados en SBA-15*. (Tesis de maestría). Universidad autónoma metropolitana. Ciudad de México, 2017.
- [42] Junjiang Zhu, Tao Wang, Xuelian Xu. Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 197– 217, 2013.
- [43] Hung-Chi Wu, Tse-Ching Chen, Nien-Chu Lai. Synthesis of sub-nanosized Pt particles on mesoporous SBA-15 material and its application to the CO oxidation reaction. *Nanoscale*, 00, 1-3, 2013.
- [44] Chia-min Yang, Pang-hung Liu, You-fu Ho, Chien-yang Chiu, and Kuei-jung Chao. Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15. *Chem. Mater*, 15, 275-280, 2003.

[45] F. Azimov, I. Markova, V. Stefanova, Kh. Sharipov. Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalysts, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47, 3, 333-340, 2012.

[46] Kshudiram Mantri, PR. Selvakannan, James Tardio, Suresh K. Bhargava. Synthesis of very high surface area Au-SBA-15 materials by confinement of gold nanoparticles formation within silica pore walls, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 429, 149–158, 2013.

[47] Pacheco-Sosa J. G., Chavarria-Hernandez J. C., Escobar-Morales B., Ordoñez-López L. C. Efecto de la adición *in situ* del Pd en SBA-15 para la desoxigenación de ácido esteárico. *Superficies y Vacío* 28(3) 69-73, 2015.

[48] Yi Ding, Hui Dan, Xue Dong, Qiang Xian, Yi Wang, Xirui Lu. A convenient solvothermal method to synthesize highly ordered mesoporous silica SBA-15 with high loading of amino groups. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. doi: [10.1016/j.matchemphys.2017.01.061](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.061)

[49] Feng-Ting Kuo, Shih-Yuan Chen, Tsung-Han Lin, Jyh-Fu Lee and Soofin Cheng. Effect of combination sequence of precursors on the structural and catalytic properties of Ti-SBA-15. *RSC Adv.*, 3, 12604–12610, 2013.

[50] Xiaohong Li, Wenli Zheng, Huiyan Pan, Yin Yu, Li Chen, Peng Wu. Pt nanoparticles supported on highly dispersed TiO₂ coated on SBA-15 as an efficient and recyclable catalyst for liquid-phase hydrogenation. *Journal of Catalysis* 300,9-19, 2013.

[51] Del Rio Carranza B. *Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Fe soportados en SBA-15 utilizados en la reacción de Fisher-Tropsch*, Instituto Politecnico Nacional. Ciudad de México, 2017.

[52] Ebrahim Ahmadi, Zahra Mohamadnia, Asemeh Mashhadi-Malekzadeh, Zahra Hamdi, Fatemeh Saghatchi. Preparation, Characterization, and Polymerization of Chromium Complexes-Grafted Al/SBA-15 and Ti/SBA-15 Nanosupports, *J. APPL. POLYM. SCI*, 2013. DOI: 10.1002/APP.38353.

[53] Fei Chang, Gang Wang, Yunchao Xie, Min Zhang, Jian Zhang. Synthesis of TiO₂ nanoparticles on mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15 in supercritical CO₂ for photocatalytic decolorization of methylene blue, *Ceramics International* 39 3823–3829, 2013.

[54] Yu Yin, Zhi-Feng Yang, Zhi-Hao Wen, Ai-Hua Yuan, Xiao-Qin Liu. Modification of as Synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement Effects Give a Boost for Hydrogen Storage at Room Temperature, *Scientific Reports*, 2017. DOI:10.1038/s41598-017-04346-9.

[55] I. Tyrone Ghampson, Catherine Sepúlveda, Rafael Garcia, J.L. García Fierrod, Nestor Escalon, William J. DeSisto, Comparison of alumina and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol, *Applied Catalysis A: General* 435– 436, 51– 60, 2012.

[56] Kumar, M.S., Chen, D., Walmsley, J.C. and Holmen, A. (2008). Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis communications* 9, 747-750. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.08.015>.

[57] Araujo, M.M. Silva, L.K.R. Sczancoski, J.C., Orlandi, M.O., Longo, E., Santos, A.G.D., Sá, J.L.S., Santos, R.S., Luz Jr. G.E. and Cavalcante, L.S. (2016). Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. *Applied Surface Science* 389, 1137-1147.

[58] Kolev, H., Todorova, S., Naydenov, A., Ene, R., Ivanov, G., Parvulescu, V. and Kadinov, G. (2014). Catalytic Activity of Mesoporous SBA-15 modified with Pt and

Ti in a Deep Methane, *n*-hexane and CO Oxidation. *Athens Journal of Sciences* 1, 9-20.

[59] Yin, Y., Yang, Z.F., Wen, Z.H., Yuan, A.H., Yuan, A.H., Liu, X.Q., Zhang, Z.Z. and Zhou, H. (2017). Modification of as Synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement Effects Give a Boost for Hydrogen Storage at Room Temperature. *Scientific Reports* 7(1), Article number: 4509, 1-10.

[60] Kumar, M.S., Chen, D., Walmsley, J.C. and Holmen, A. (2008). Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis communications* 9, 747-750.

[61] Ballesteros-Plata, D., Infantes-Molina, A. and Rodríguez-Castellón, E. (2019). Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran, reaction: Addition of Mo or use of an acidic support. *Applied Catalysis A-General* 580, 93-101.

[62] Kim, M.Y., Jung, S.B., Kim, M.G., You, Y.S., Park, J.-H., Shin, C.-H. and Seo, G. (2009). Preparation of Highly Dispersive and Stable Platinum Catalysts Supported on Siliceous SBA-15 Mesoporous Material: Roles of Titania Layer Incorporation and Hydrogen Peroxide Treatment. *Catalysis Letters* 129, 194-206.

[63] Escobar, J., Barrera, M.C., Gutiérrez, A.W. and Terrazas, J.E. (2017). Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier. *Fuel Processing Technology* 156 (2017) 33-42.

[64] Escobar, J., De los Reyes, J.A. and Viveros, T. (2000). Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-Gel Al₂O₃-TiO₂. *Industrial Engineering. Chemistry Research* 39, 666-672.

[65] Yang, H.C., Lin, H.Y., Chien, Y.S., Chi-Sheng, J., Wu, J. C.-S. and Wu, H.H. (2009). Mesoporous TiO₂/SBA-15, and Cu/TiO₂/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO₂ to Methanol. *Catalysis Letters* 131, 381-387.

[66] Hungría, A.B., Calvino, J.J., Hernández-Garrido J.C. (2019). HAADF-STEM Electron Tomography in Catalysis Research A. *Topics in Catalysis*, (in press).

[67] Pinto, T., Arquillière, P., Niccolai, G.P., Lefebvre, F. and Dufaud, V. (2015). The comparison of two classes of bifunctional SBA-15 supported platinum-heteropolyacid catalysts for the isomerization of *n*-hexane. *New Journal of Chemistry* **39**, 5300-5308.

[68] Liu, J., Ji, Q., Imai, T., Ariga, K., and Abeb, H. (2017). Sintering-Resistant Nanoparticles in Wide-Mouthed Compartments for Sustained Catalytic Performance. *Scientific Reports* **7**, 41773, 1-8.

[69] Jie Li, Chunhui Zhou, Huali Xie, Zhonghua Ge. (2006). Titanium-Containing Mesoporous Materials: Synthesis and Application in Selective Catalytic Oxidation. *Journal of Natural Gas Chemistry* **15**, 164-177