



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE  
NÍQUEL SOPORTADOS EN SBA-15 EN LA  
HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ARTURO BLANCAS MARTÍNEZ



CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

- PRESIDENTE:**           **Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA**
- VOCAL:**               **Profesor: PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON**
- SECRETARIO:**       **Profesor: RODOLFO RUIZ TREJO**
- 1 º SUPLENTE:**       **Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE**
- 2 º SUPLENTE:**       **Profesor: ANTONIO GARCIA VILA**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), FACULTAD DE QUÍMICA,  
CONJUNTO E. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

**TUTOR:**

---

**DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA**

**SUSTENTANTE:**

---

**ARTURO BLANCAS MARTÍNEZ**

## *Agradecimientos*

A casi una década de haber terminado mis estudios universitarios, me di a la tarea de cerrar este ciclo, con la gran motivación de mi familia Yanet y Elias.

Gracias a mis dos grandes pilares en mi vida, Carmen y Arturo, que nunca han perdido la fe en mí. A Brenda, por ser si mi amiga incondicional.

A mis angelitos Francisca, Roberto y Esteban, por ser los seres humanos que me apoyan a ser una mejor persona.

A las familias Blancas y Martinez.

A mis profesores, en especial al Dr. Rogelio, por los años de paciencia.

A mis amigos.

## Contenido

Índice de figuras .....	6
Índice de tablas .....	8
1 Introducción .....	9
1.1 Problemática actual.....	9
1.2 Partículas emitidas por motores diésel.....	10
1.3 Normatividad en México.....	11
2 Antecedentes .....	14
2.1 Hidrotratamiento .....	14
2.2 Catalizadores usados en la hidrogenación .....	14
2.3 Mecanismo de la hidrogenación catalítica sobre sitios metálicos.....	15
2.3.1 Hidrogenación de naftaleno.....	18
2.4 Condiciones de reacción .....	19
2.5 Metales usados en la reacción de hidrogenación.....	20
2.6 Soportes utilizados en la reacción de hidrogenación.....	23
2.6.1 Materiales silíceos mesoestructurados.....	23
2.7 Métodos de preparación de catalizadores.....	26
2.7.1 Fase activa incrustada en la red de la SBA-15 .....	26
2.7.2 Impregnación incipiente.....	27
3. Hipótesis.....	28
4. Objetivos .....	29
4.1 Objetivo general.....	29
4.2 Objetivos particulares .....	29
5. Desarrollo Experimental.....	30
5.1 Síntesis de catalizadores Ni/SBA-15.....	30
5.1.1 Preparación de níquel incorporado en la red .....	30
5.1.2 Preparación del catalizador por impregnación incipiente con maduración corta.....	32
5.1.3 Preparación de catalizadores por impregnación incipiente con maduración larga (ILCNi10% y ILSCNi10%).....	33
5.2 Caracterización de catalizadores.....	34
5.2.1 Determinación del área específica y tamaño de poro (Método BET-BJH).....	34
5.2.2 Difracción de rayos X (XRD).....	34

5.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR) .....	35
5.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR) .....	35
5.2.5 Actividad catalítica .....	35
6 Resultados y Discusión .....	39
6.1 Determinación de área específica y tamaño de poro (BET).....	39
6.1.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red .....	39
6.1.2 Catalizadores por impregnación incipiente.....	43
6.2 Difracción de Rayos X.....	45
6.3 Espectroscopia infrarroja .....	46
6.4 Reducción a Temperatura Programada .....	48
6.4.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red .....	48
6.4.2 Catalizadores por impregnación .....	51
6.5 Actividad Catalítica.....	53
6.5.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red .....	53
6.5.2 Catalizadores por impregnación .....	55
Resumen de Resultados.....	59
7. Conclusiones.....	63
Apéndice A. “Cálculo de la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado usado en la preparación de catalizadores” .....	64
Apéndice B. Cálculo rendimiento de los diferentes productos de la reacción de hidrogenación de naftaleno. ....	65
Apéndice C. Cálculo de los coeficientes cinéticos.....	67
Fuentes Consultadas .....	68

## Índice de figuras

Número	Título	Página
1	Emisiones por sectores en ZMVM	9
2	Comparativo de índice de cetano del diésel mexicano con otros países	12
3	Mecanismo simplificado de hidrogenación del etileno	15
4	Mecanismo de hidrogenación del etileno propuesto por Horiuty-Polanyi	16
5	Ruptura del enlace $\pi$ según Chatt-Dewar-Duncanson	17
6	Mecanismo de hidrogenación del naftaleno	18
7	Estereoquímica de isómeros trans-cis decalina	19
8	Representación de a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50	24
9	Síntesis de materiales mesoestructurados	24
10	Esquema de mesoporos y microporos en la SBA-15	25
11	Plano (100) SBA-15	26
12	Esquema general del desarrollo experimental	30
13	Surfactantes en la estructura de la SBA-15	31
14	Programa de calcinación	32
15	Programa de evaporación	33
16	Programa de operación del equipo del reactor de reducción	33
17	Programa de activación para los catalizadores sintetizados	35
18	Esquema de reacción simplificado de la reacción de hidrogenación de naftaleno	36
19	Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> . Método de níquel incrustado en la red	37
20	Histéresis reportada de la SBA-15	40
21	Localización de los tamaños de poros en los isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub>	41
22	Representación de los diferentes tamaños de poros en el SBA-15	42
23	Distribución de tamaños de poros "Método de níquel incrustado en la red"	42
24	Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> . Impregnación con maduración corta y larga	44
25	Distribución de tamaños de poros "Método de impregnación con maduración corta y larga"	44
26	Patrón de Rayos X en la literatura para la SBA-15	45
27	Patrón de Rayos X para la muestra sintetizada IRNi20%	45
28	Espectro infrarrojo del soporte SBA-15	46
29	Espectros infrarrojos reportados por la literatura para el SBA-15 en diferentes condiciones de preparación	47
30	Grupos funcionales en la estructura SBA-15	47
31	Curva TPR-H <sub>2</sub> para IRNi20%	49
32	Curva TPR-H <sub>2</sub> para IRNiSC65%	50
33	Curva TPR-H <sub>2</sub> para IRNiC65%	50
34	Curva TPR-H <sub>2</sub> para ICNi10%	51
35	Curva TPR-H <sub>2</sub> para ILSCNi10%	52
36	Curva TPR-H <sub>2</sub> para ILCNi10%	53
37	Curvas de rendimiento para la evaluación catalítica del catalizador IRSC65%	54
38	Curvas de rendimiento para la evaluación catalítica del catalizador ICNi10%	55
39	Curvas de rendimiento para la evaluación catalítica del catalizador ILSCNi10%	57

40	Curvas de rendimiento para la evaluación catalítica del catalizador ILCNi10%	58
41	Representación gráfica del IRSC65%	59
42	Representación gráfica del níquel en la superficie-estructura del SBA-15 por impregnación con maduración larga	60
43	Representación gráfica del efecto de la calcinación previa	60

## Índice de tablas

Número	Título	Página
1	Compuestos aromáticos típicos en las fracciones de diésel	11
2	Calidad del diésel mexicano y de otros países	12
3	Grupos hidrogenables y catalizadores usados	15
4	Revisión en la literatura de catalizadores empleados en la hidrogenación de naftaleno y reacciones afines	21
5	Metales con uso catalítico en la reacción de hidrogenación	22
6	Soportes utilizados en reacciones catalíticas	23
7	Materiales catalíticos sintetizados	29
8	Resumen de la caracterización de los catalizadores sintetizados	34
9	Tiempo de retención para las especies químicas de interés	36
10	Propiedades estructurales de SBA-15 con Ni en la red	39
11	Comparación de propiedades estructurales de catalizadores	43
12	Coefficientes cinéticos para la reacción con IRSCNi65%	54
13	Coefficientes cinéticos para la reacción con ICNi10%	55
14	Coefficientes cinéticos para la reacción con ILSCNi10%	57
15	Coefficientes cinéticos para la reacción con ILCNi10%	58
16	Relaciones entre productos de la reacción de hidrogenación del naftaleno	58
17	Áreas representativas de las especies químicas presentes en la reacción de hidrogenación naftaleno usando el catalizador ICNi10%	65
18	Rendimientos para cada especie química participante en la reacción de hidrogenación usando el catalizador ICNi10%	66
19	Rendimientos calculados para cada especie química en la reacción de hidrogenación usando el catalizador ICNi10%	66

# “Síntesis y Evaluación de Catalizadores de Níquel Soportados en SBA-15 en la Hidrogenación del Naftaleno”

## 1 Introducción

Las reacciones de hidrogenación en catalizadores heterogéneos tienen una importante aplicación en la industria petroquímica, farmacéutica y alimenticia. Centrando la atención en la industria petroquímica, las reacciones de hidrogenación han permitido aumentar la calidad de los combustibles (gasolina y diésel, principalmente) y así reducir la emisión de contaminantes durante su uso.

En este contexto se vuelve necesario realizar estudios y proyectos de investigación en catálisis heterogénea para desarrollar catalizadores más activos y selectivos, para así lograr la reducción de componentes perjudiciales para la salud como lo son los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos existentes en los combustibles fósiles.

### 1.1 Problemática actual

Los automotores arrojan al aire diversos contaminantes, entre los cuales destacan: el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y materiales particulados (constituidos de hidrocarburos policíclicos aromáticos). A su vez estos contaminantes interactúan, entre sí o con otros elementos, y en presencia de luz solar, dando origen a contaminantes secundarios, como por ejemplo el ozono (O<sub>3</sub>).

Es importante destacar que los automotores emiten en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) hasta el 75% de los contaminantes atmosféricos. Se estima que las partículas emitidas anualmente son 20,000 toneladas. En la [figura 1](#) se muestra la contribución por sectores de las emisiones en ZMVM<sup>1</sup>.

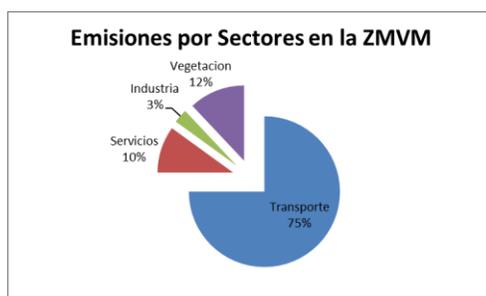


Figura 1. Emisiones por sectores en ZMVM.

Uno de los principales combustibles usados en ZMVM es el diésel, utilizado en vehículos grandes del transporte público y privado, por lo que es necesario mencionar sus características.

El combustible diésel es una mezcla de diferentes moléculas de hidrocarburos que comprenden desde C<sub>7</sub> a C<sub>35</sub>, con un rango de ebullición que va de 177 °C a 343°C, cabe señalar que la composición del combustible diésel tiene un efecto directo en el desempeño del motor, mantenimiento y emisiones de escape. Por ejemplo, una reducción de azufre, compuestos aromáticos y la volatilidad del combustible, tienen efecto directo en la reducción de emisiones de escape<sup>2</sup>.

## 1.2 Partículas emitidas por motores diésel

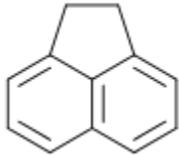
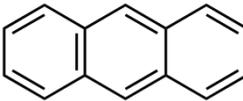
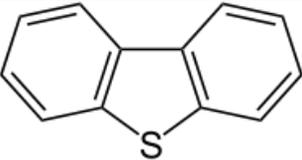
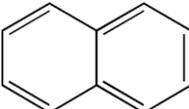
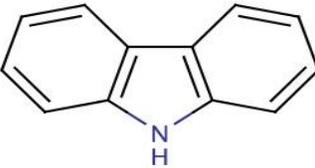
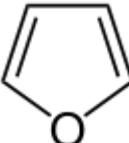
Las partículas emitidas por los motores diésel son núcleos sólidos constituidos de: carbón, fracciones orgánicas solubles, sulfatos y trazas de otros elementos. Si comparamos el tamaño de partícula emitida entre los motores de gasolina y diésel, estos últimos emiten partículas de mayor tamaño entre 0.1 a 1.0 µm, mientras que las partículas provenientes de los motores de gasolina tienen un rango 0.01 a 0.1 µm. Además, los vehículos que usan diésel emiten entre 30 a 100 veces más material particulado que los motores de gasolina equipados con convertidor catalítico.

Hasta hace algunos años las partículas emitidas por los motores diésel no se consideraban de gran importancia, sin embargo, estudios científicos plantearon la necesidad de hacer una caracterización física, química y biológica; así como estudiar el efecto de las partículas en el medio ambiente.

Hoy en día, dado a su diminuto tamaño y composición, representan un factor de toxicidad por estar constituidas principalmente de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) de los cuales los pirenos, fenantrenos y antracenos son potencialmente precursores de cáncer en los seres humanos<sup>2</sup>, además de problemas en las vías respiratorias.

En la [tabla 1](#) se muestran algunos compuestos aromáticos presentes en el diésel. El alto contenido de aromáticos en el diésel disminuye su calidad y contribuye significativamente a la emisión de particulados como consecuencia de su combustión<sup>3</sup> por lo cual es necesario establecer normas para su control.

**Tabla 1.** Compuestos aromáticos típicos en las fracciones de diésel.

Nombre Químico	Estructura Química	Uso Industrial
Acenafteno		Es utilizado en la producción de algunos colorantes.
Antraceno		Sustancia de partida para la síntesis de una amplia gama de colorantes e insecticidas.
Dibenzotiofeno		Este heterociclo tríclico y sus derivados, se producen ampliamente en las fracciones pesadas de petróleo. Además, son ampliamente usados en los estudios de hidrodesulfuración.
Naftaleno		Uso principalmente en la manufactura de plásticos de cloruro de polivinilo (PVC)
Carbazol		Se utiliza en la fabricación de placas fotográficas sensibles a la luz ultravioleta, además de ser utilizado como intermediario en la producción de pigmentos.
Furano		Se utiliza como disolvente para resinas y síntesis de productos químicos para la agricultura (insecticidas), estabilizantes y productos farmacéuticos.

### 1.3 Normatividad en México

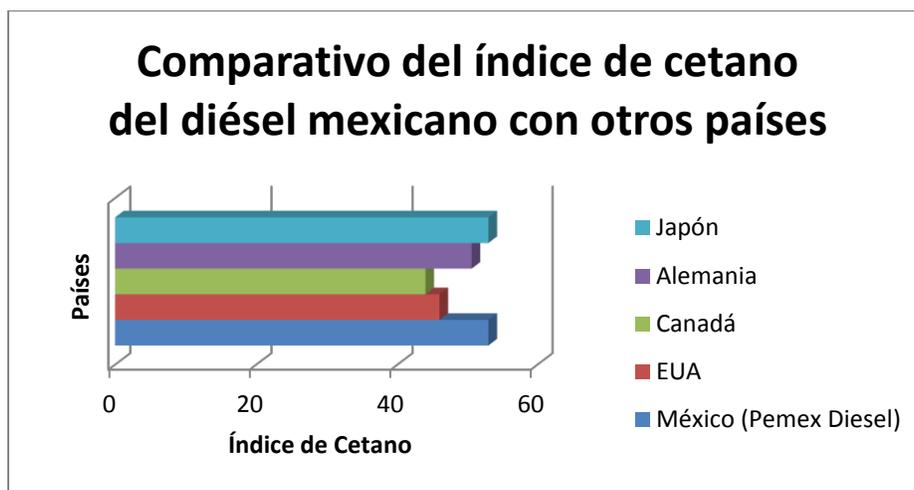
En México, la norma oficial NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece para el diésel un valor mínimo de índice de cetano (índice de octano para la gasolina) de 48 unidades y un contenido máximo de aromáticos de 30% en volumen. Normas similares se aplican a nivel mundial; se cita como ejemplo la calidad del diésel<sup>4</sup> en algunos países en la [tabla 2](#) y en la [figura 2](#).

Dadas las características de los crudos en México, para cumplir las especificaciones, es necesario reducir el contenido de aromáticos en el diésel, esto tiene la ventaja adicional de aumentar el número de cetano y por lo tanto mejorar la calidad de este combustible. El número de cetano aumenta significativamente

cuando se obtienen parafinas lineales a partir de molécula como la decalina (Santana et al. 2006).

**Tabla 2.** Calidad del diésel mexicano y de otros países

País	%Vol. Aromáticos	Índice de Cetano
México (Pemex Diésel)	22	53
EUA	37	46
Canadá	-	44
Alemania	-	50.6
Japón	-	53



**Figura 2.** Comparativo del índice de cetano del diésel mexicano con otros países

Dentro de las alternativas más viables para mejorar las características químicas de los combustibles y así disminuir su efecto adverso en el medio ambiente se encuentra el hidrot ratamiento (HDT) que es un proceso que se utiliza para disminuir el contenido de heteroátomos en diversos cortes de refinería; para esto se utilizan catalizadores heterogéneos que son capaces de realizar la hidrogenación (HYD) de dobles y triples enlaces carbono-carbono. En la industria, el proceso de hidrot ratamiento tradicional reduce hasta un 25% del contenido total de aromáticos. Este resultado depende, principalmente, de las condiciones de reacción aplicadas, la composición de la alimentación y tipo de catalizador utilizado<sup>5</sup>.

De hecho y considerando que la hidrogenación es una reacción exotérmica; y que el hidrotratamiento se realiza a una temperatura relativamente alta, la reducción del contenido de aromáticos está limitada por la termodinámica del proceso, por lo que, para lograr cumplir con las especificaciones de las normas ambientales para el diésel, se requiere una reacción de hidrogenación “pura” o hidrogenación sobre sitios metálicos. A continuación, se ampliará el panorama sobre el hidrotratamiento y la hidrogenación.

## 2 Antecedentes

En este capítulo se detalla en que consiste el hidrotratamiento y los trabajos realizados sobre hidrogenación de dobles enlaces en hidrocarburos policíclicos.

### 2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) puede considerarse como un proceso bastante especializado de hidrogenólisis y reacciones de hidrogenación, el cual consiste en hacer reaccionar hidrógeno con compuestos presentes en los cortes de petróleo en presencia de un catalizador sólido con el objetivo convertir selectivamente una sustancia en otra deseable o eliminar del sistema una o más sustancias no deseadas (heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales) incluidas en las diferentes sustancias provenientes del petróleo<sup>6</sup>.

Dentro de las reacciones que se presentan en el hidrotratamiento se encuentran:

1. Eliminación del azufre por hidrodeshulfuración (HDS) para formar  $H_2S$ .
2. Eliminación de nitrógeno (HDN) en forma de  $NH_3$ .
3. Hidrogenación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) para mejorar la calidad de la gasolina y diésel.
4. Eliminación de oxígeno (HDO) para formar  $H_2O$ .
5. Descomposición y eliminación de compuestos organometálicos, mediante retención de metales en el catalizador.

Un elemento esencial durante este proceso es el catalizador, el cual debe cumplir con actividad, selectividad, resistencia mecánica y térmica requeridas durante la hidrogenación.

### 2.2 Catalizadores usados en la hidrogenación

La HID es un tipo de reacción química cuyo resultado final es la adición de hidrógeno ( $H_2$ ) a compuestos orgánicos insaturados, como alquenos para dar alcanos, o compuestos aromáticos para dar cicloalcanos. En la hidrogenación es necesario el uso de catalizadores metálicos, puesto que sin su presencia el  $H_2$  no reacciona con ningún compuesto orgánico a velocidades apreciables.

En una molécula compleja, la hidrogenación puede realizarse en uno o más de los grupos funcionales potencialmente hidrogenables, lo que daría origen a una gran variedad de productos.

En la [tabla 3](#), se detallan los grupos hidrogenables, sus productos y el catalizador utilizado generalmente<sup>7</sup>.

**Tabla 3.** Grupos hidrogenables y catalizadores usados

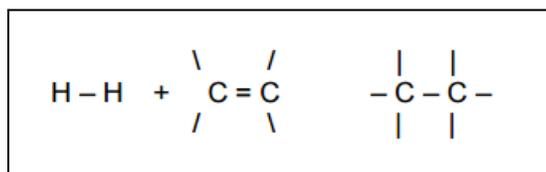
Grupo	Producto	Catalizador
-C≡C-	-CH=CH-	Pd
>C=C-C=C<	CH - C = C - CH	Pd
>C=C-C=C<	C = C - CH - CH	Pd
-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	Pd, Pt, Rh
>C=C<	>CH - CH<	Pd, Ni
-C≡N	-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	N
>C=O	>CH-OH	Pt, Rh, Ru
Aromáticos		Rh

Para comprender como interviene el catalizador en las reacciones de hidrogenación es de suma importancia conocer las etapas de adsorción, reacción y desorción de los reactivos y productos en el sitio activo.

### 2.3 Mecanismo de la hidrogenación catalítica sobre sitios metálicos

El objetivo general del catalizador es proporcionar un mecanismo tal que permita romper o debilitar los enlaces para formar otros, usando la mínima cantidad de energía. Esto generalmente es acompañado con la formación de compuestos intermedios superficiales, los cuales reaccionan para formar productos.

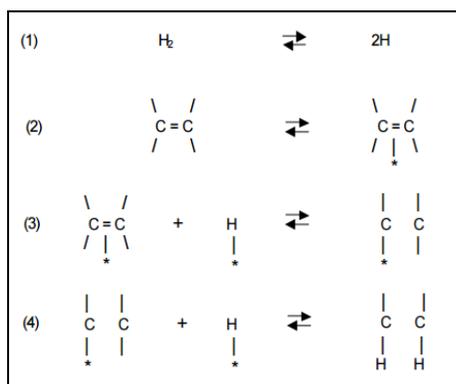
Un ejemplo simple, es el mecanismo de adición de H<sub>2</sub> a un alqueno, este se muestra en la [figura 3](#).



**Figura 3.** Mecanismo simplificado de la hidrogenación del etileno

La reacción tal como se observa debe incluir el rompimiento del enlace sigma ( $\sigma$ ) de la molécula hidrógeno-hidrógeno (H-H) y del enlace pi ( $\pi$ ) del enlace doble del etileno seguido de la formación de dos enlaces  $\sigma$ , carbono-hidrógeno (C-H).

El mecanismo de la reacción catalítica fue propuesto por Horiuty y Polanyi en 1934 para la hidrogenación de dobles enlaces<sup>7</sup> cuyo esquema se resume en la [figura 4](#). En esta [figura 4](#), el signo \* indica la adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. En el paso 1, el enlace  $\sigma$  de H-H se rompe y es reemplazado por dos enlaces, más reactivos (metal-átomo de hidrógeno) M-H. El enlace  $\pi$  del alqueno es debilitado por la adsorción en el paso 2. En el paso 3, un átomo de hidrógeno activado reacciona con la molécula de alqueno absorbido para producir una molécula en estado “medio hidrogenado”, una fase intermediaria, que luego reacciona con otro átomo de hidrógeno activado para formar el alcano.



**Figura 4.** Mecanismo de hidrogenación del etileno propuesto por Horiuty-Polanyi

Este mecanismo es ampliamente aceptado, pero no describe la naturaleza de las especies absorbidas y su interacción. La adsorción es la etapa inicial de todo proceso catalítico en régimen heterogéneo. Por eso, es importante estudiar con mayor detalle la adsorción superficial y sus implicaciones.

La adsorción es un fenómeno superficial y energéticamente favorable al formar especies superficiales activas, que son sustancias participantes en el proceso catalítico. Por ello, la reacción debe tener la energía suficiente para romper los enlaces iniciales (reacción endotérmica). Esta energía puede provenir de la formación exotérmica del enlace.

La ruptura del enlace  $\pi$  del alqueno sigue el mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson<sup>8</sup> a través de la formación de un complejo alqueno-metal de transición, tal como se muestra la [figura 5](#), inciso a.

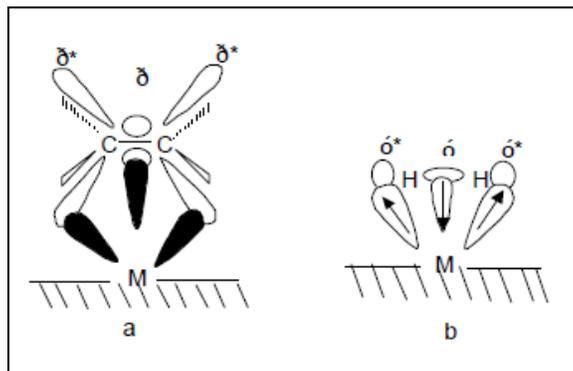


Figura 5. Ruptura del enlace  $\pi$  según Chatt-Dewar-Duncanson.

Según este modelo, los electrones  $\pi$  del alqueno son donados a un orbital vacío del átomo metálico sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo ocurre una retrodonación del enlace desde los orbitales “d” llenos del catalizador, hacia los orbitales  $\pi^*$  del alqueno. Tanto la donación de los electrones del enlace  $\pi$  y el aumento de la densidad electrónica de los orbitales antienlace  $\pi^*$  sirve para debilitar el enlace  $\pi$  del alqueno.

Análogamente, la adsorción de hidrógeno ocurre por el mismo mecanismo (figura 5, inciso b), con la diferencia de que existe una donación del electrón del enlace  $\sigma$  a los orbitales vacíos del metal superficial del catalizador y la correspondiente retrodonación de enlace a los orbitales  $\sigma^*$ . Esto produce una ruptura del enlace hidrógeno-hidrógeno y la formación de una especie de dihidruro sobre la superficie del catalizador. En el caso del hidrógeno, se dice que la adsorción es disociativa, mientras que la adsorción del alqueno es asociativa con la fase metálica. Es necesario aclarar que la energía de adsorción debe ser suficientemente grande para luego conducir las sustancias a la reacción catalítica.

Si la energía de adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas puede ser pequeña para sostener la reacción y si es muy grande los intermediarios superficiales no pueden abandonar la superficie y el catalizador se contamina en el transcurso de la reacción. Por ejemplo, la hidrogenación del etileno ocurre en la mayor parte de metales de transición con excepción del Ti, V, Cr, Mo, o W donde la adsorción del sustrato es muy fuerte. En el caso del  $H_2$ , en metales como Mn, Au, o Ag la adsorción del hidrógeno es demasiado débil y no puede formarse las especies intermediarias necesarias.

En este trabajo de investigación se utiliza el naftaleno como molécula representativa de los compuestos aromáticos; así que la discusión anterior se puede extender para esta molécula.

### 2.3.1 Hidrogenación de naftaleno

La molécula de naftaleno ha sido utilizada ampliamente para analizar la hidrogenación en fase líquida usando catalizadores de metales nobles<sup>9</sup>, debido a que no se llevan a cabo otras reacciones alternas como la hidrogenólisis y la isomerización que puede ocurrir a bajas temperaturas.

El mecanismo de reacción ampliamente aceptado se muestra en la [figura 6](#), la molécula de naftaleno contiene 5 dobles enlaces, los cuales se van hidrogenando desde productos parcialmente hidrogenados (por ejemplo, tetralina) hasta los isómeros de la decalina, los cuales ya no contienen dobles enlaces en sus estructuras.

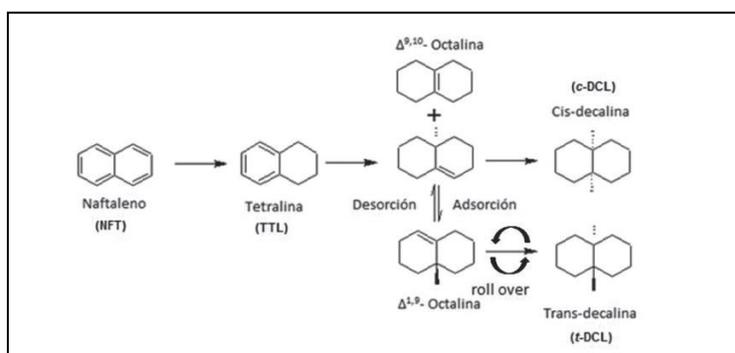


Figura 6. Mecanismo de hidrogenación del naftaleno.

Los isómeros de la decalina son los productos más convenientes<sup>10</sup>, debido que poseen una mayor selectividad en las reacciones de craqueo, las cuales son necesarias para originar moléculas lineales y así aumentar el índice de cetano. Sin embargo, la cis-decalina es deseada por su superior selectividad, aunque desafortunadamente, este compuesto es poco favorecido termodinámicamente<sup>14</sup>.

La reactividad de la cis-decalina se explica a través de su estereoquímica (ver [figura 7](#)), los átomos de hidrógeno en la posición cis ocasiona que la molécula presente impedimento estérico por lo que la apertura del anillo para formar hidrocarburos alifáticos es más sencilla.

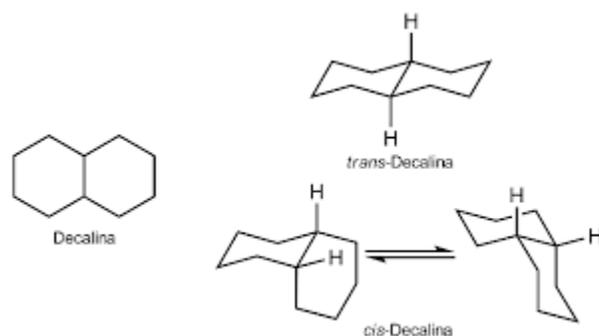


Figura 7. Estereoquímica de isómeros trans-cis decalina.

Para obtener los compuestos deseados en la hidrogenación del naftaleno, es necesario conocer las condiciones de reacción necesarias y el tipo de catalizador, tanto la fase activa y el soporte. Por lo que se hizo una revisión bibliográfica sobre catalizadores y los parámetros de reacción estudiados.

## 2.4 Condiciones de reacción

Un parámetro importante por seguir en las reacciones de hidrogenación es la temperatura, debido a que las reacciones de hidrogenación son exotérmicas, la hidrogenación completa (o profunda) se favorece a bajas temperaturas (Principio de Le Chatelier). Industrialmente, si se espera lograr la hidrogenación profunda, es necesario operar a temperaturas menores a 300°C. Por ejemplo, estudios termodinámicos de la hidrogenación del naftaleno se han llevado a cabo por Pawelec y col.<sup>11</sup> en donde se ha encontrado que la formación de cis-trans decalina se ve favorecida a bajas temperaturas y altas presiones de hidrógeno.

Como se mencionó en la introducción, una posible alternativa para cumplir con las normas ambientales es la de aprovechar la función hidrogenante de los catalizadores de hidrotratamiento, sin embargo, los catalizadores para el hidrotratamiento convencionales como el CoMo y el NiMo soportados sobre alúmina, son activos solamente a temperaturas relativamente altas (<300 °C)<sup>12</sup>, por lo que se necesita desarrollar catalizadores con la capacidad de hidrogenar a temperaturas menores, así como la posibilidad de operar en reactores distintos.

## 2.5 Metales usados en la reacción de hidrogenación

Por razones del equilibrio termodinámico, parece necesario entonces utilizar un catalizador metálico para reducir el contenido de aromáticos en el diésel. Los candidatos potenciales son los catalizadores constituidos por metales nobles, no obstante, estos catalizadores pueden ser desactivados por compuestos de azufre, contenidos en los cortes obtenidos durante el proceso de destilación.

Desde los estudios de Vannice<sup>13</sup> y otros trabajos posteriores, se han propuesto modelos para explicar las propiedades catalíticas de algunos de estos metales. De acuerdo con estos estudios, la actividad de hidrogenación del catalizador soportado está determinada por tres factores principales:

- 1) Dispersión metálica o superficie de metal expuesto, la cual proporciona los sitios activos para la adsorción.
- 2) Soporte, el cual proporciona grandes áreas disponibles para la dispersión de la fase activa.
- 3) Velocidad de transporte del hidrógeno atómico adsorbido, la cual determina la velocidad de reacción superficial entre ambas especies adsorbidas (hidrógeno-naftaleno).

Diversas propuestas para el diseño de catalizadores hidrogenantes, como lo muestra la [tabla 4](#), incluyen el uso de diferentes tipos de metales y de soportes. Es claro que un mejor entendimiento del efecto del soporte sobre el comportamiento catalítico da una orientación sobre la selección y el diseño del catalizador para una reacción específica. La hidrogenación de compuestos aromáticos también es sensible al soporte usado, pero ni el papel del soporte en la reacción, ni el mecanismo de reacción sobre la superficie metálica ha sido completamente determinado.

Particularmente, la hidrogenación del naftaleno se ha utilizado como modelo de reacción para establecer una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades del catalizador en metales soportados sobre: Titania ( $\text{TiO}_2$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), entre otros, como las zeolitas y la sílice mesoporosa MCM-41. En la [tabla 4](#) se muestra una revisión de los trabajos más recientes, con el objetivo de analizar que metales se han usado y en que soportes.

**Tabla 4.** Revisión en la literatura de catalizadores empleados en la hidrogenación de naftaleno y reacciones afines.

<b>Fase Activa</b>	<b>Soporte</b>	<b>Reacción de Prueba</b>	<b>Autor y Año</b>
NiMo y Pt-Ir	Zeolita $\beta$ , zeolita HY, Al-SBA-15, alúmina y silica-alúmina	Apertura selectiva de anillos de decalina	Chandra K. y col. (2009)
Pt	HMFI-SBA-15	Hidrogenación (HYD), contracción y apertura de los anillos de tetralina	Contreras R. y col. (2009)
Pd	Zeolita $\beta$ mesoporosa	HYD de naftaleno y pireno	Tang T. y col. (2008)
Mo <sub>2</sub> C	Zeolita HY	Apertura selectiva de anillos de naftaleno	Liu X. y col. (2008)
NiMo	Silica mesoporosa hexagonal-Al(Ti,Zr)	HYD de naftaleno	Montesinos y col. (2008)
Pt	$\gamma$ -alúmina	Hidrodesaromatización de naftaleno (HDA)	Valdovino V. G. y col. (2008)
Ni,Pt,Pd	$\gamma$ -alúmina	HYD de tetralina	Dokjampa S. y col. (2007)
Rh,Ru,Pd,Pt	Carbón	HYD de naftaleno libre de dibenzotiofeno	Hiyoshi N. y col. (2007)
Au, Au-Pt	$\gamma$ -alúmina, SiO <sub>2</sub>	HYD de naftaleno	Pawelec B. y col. (2005)
Pd-Pt	Alumino-silicato mesoporoso	HYD de naftaleno	Jacquin M. y col. (2004)
Pd-Pt	Si/Zr MCM-41	HYD, hidrogenólisis y apertura de anillos de naftaleno	Albertazzi S. y col. (2004)
Pt	Alúmina, titania, titania-zirconia	HYD de naftaleno	Lu Ch. y col. (2000)

Como uno de los trabajos más sobresalientes de la tabla anterior, Albertazzi y col.<sup>14</sup> estudiaron cinéticamente la hidrogenación del naftaleno y tetralina sobre catalizadores de Pt soportado a temperatura de 225-275°C donde se encontró que la velocidad de hidrogenación de la tetralina a decalina fue de un orden de magnitud menor que la hidrogenación de naftaleno a tetralina. Incluso por debajo de las condiciones termodinámicamente favorables para la formación de decalina, la hidrogenación de naftaleno dio principalmente tetralina y la formación de decalinas fue observada solamente en una conversión de naftaleno cercana al 100%.

Ito K. y col.<sup>15</sup> investigaron el mecanismo de la hidrogenación de naftaleno a cis y trans decalina sobre catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>. La tetralina fue hidrogenada a decalina fácilmente, mientras la hidrogenación de naftaleno no se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción (160 °C y 296 MPa). Sin embargo, la hidrogenación de naftaleno solamente produce tetralina a una alta conversión (>90%) de naftaleno

debido a que el naftaleno residual absorbido sobre sitios activos previene la hidrogenación de tetralina.

Además, precioso como lo es el caso del platino, por lo que sería necesario extender los estudios en metales, como en el níquel, que son de más fácil adquisición por cuestiones económicas (ver [tabla 5](#)) y que tengan un alto desempeño en la hidrogenación de anillos aromáticos en condiciones moderadas de presión y temperatura, por lo que se puede pensar que es una fase activa ideal para este proyecto de tesis. Sin embargo, la desventaja principal de este metal es su baja tiorancia.

La desactivación es una problemática que no se aborda en este trabajo de investigación por los siguientes aspectos: es necesario averiguar si los catalizadores basados en níquel pueden competir con los catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt, etc.) y además estudiar la influencia del método de preparación.

**Tabla 5. Metales con uso catalítico en la reacción de hidrogenación**

<b>Metal</b>	<b>Características</b>	<b>Costo<sup>16</sup> [USD/lb] (2021)</b>
Platino (Pt)	*Usado en una gran variedad de reducciones, incluyendo la hidrogenación y la hidrogenólisis, en condiciones suaves. *Envenenamiento por aminas y sulfuros.	1184.00
Rutenio (Ru)	*Utilizado en forma metálica o en su óxido correspondiente. *Condiciones de operación P=60-70 atm y T=70-80°C *Resistente al envenenamiento. *Reduce anillos aromáticos, pero baja selectividad. *Reduce grupos carboxílicos a presiones altas (500-950 atm). *Reduce aldehídos, cetonas y algunos azúcares.	425.00
Rodio (Rh)	*Excelente reductor de aromáticos, incluyendo a los heterocíclicos, en condiciones ácidas suaves. *Reduce dobles enlaces y grupos nitro, carbonilos. *La selectividad entre aromáticos y grupos carbonilos se controla mediante el pH.	28500.00
Paladio (Pd)	*Utilizado en la hidrogenación y la hidrogenólisis. *Reducciones a condiciones suaves. *Envenenamiento por sulfuros, aminas y plomo.	2709.00
Níquel (Ni)	*Comúnmente usado como níquel Raney. *Condiciones moderadas (temperatura mayor a 100 °C) *Selectivo en la reducción de anillos aromáticos. *Reduce esterres, cetonas y nitrilos. *Envenenamiento por azufre.	7.35

El siguiente aspecto importante en el desarrollo de un catalizador, es la selección adecuada del soporte y estudiar como la fase activa (níquel, principalmente) puede interactuar con este mismo para lograr una alta actividad catalítica.

## 2.6 Soportes utilizados en la reacción de hidrogenación

La [tabla 6](#)<sup>17</sup>, brinda un panorama general de los soportes típicamente usados en la reacción de estudio.

**Tabla 6.** Soportes utilizados en reacciones catalíticas.

Soporte	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
γ-alúmina	150-300
Carbón activado	Aproximadamente 1200
Zeolita ZSM-5	400
SBA-15	800 (aunque se han conseguido preparaciones de hasta 1000)

En la anterior tabla sobresalen los materiales silíceos mesoestructurados, como la SBA-15, que poseen un área específica grande a comparación de la alúmina, esto implica que se pudiera obtener una alta dispersión de la fase activa, así como la posibilidad de cargar altas cantidades de material catalítico. Además, estos materiales poseen mesoporos<sup>1</sup> que permiten el transporte de materia dentro de estos con una alta resistencia térmica y mecánica. A continuación, se hablará de estos materiales, debido al interés en las propiedades antes citados.

### 2.6.1 Materiales silíceos mesoestructurados

Desde su síntesis, en 1990, se describió a los materiales mesoestructurados con una distribución de poros estrecha y grandes superficies específicas. Estos materiales, sintetizados a partir de kanemita y usando como agente director de la estructura un surfactante del tipo alquiltrimetilamonio, se conocen con el nombre de FSM<sup>18</sup>. Posteriormente, se sintetizó la familia de materiales del grupo llamado M41S<sup>19</sup>, que se caracterizan por tener elevada superficie específica y una distribución estrecha de poro. A este último grupo pertenecen los materiales del tipo MCM-41, que posee una estructura porosa hexagonal bidimensional; el MCM-48, con una estructura porosa cúbica tridimensional y el MCM-50, que tiene una estructura laminar inestable. La [figura 8](#) muestra como están estructurados estos materiales mencionados.

---

<sup>1</sup> Un material se puede considerar mesoporoso, según la IUPAC, cuando el tamaño de sus poros se encuentra comprendido entre 20 y 500 angstrom.

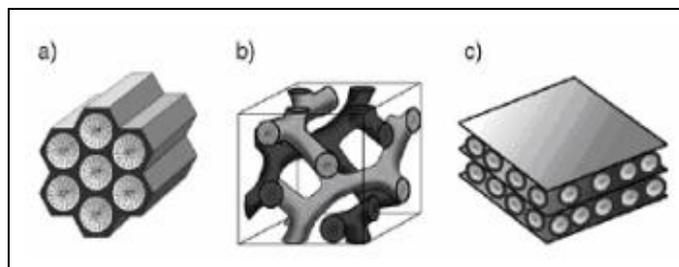


Figura 8. Representación de a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50

Estos materiales se diferencian de las zeolitas en que sus paredes están formadas por sílice amorfa, pero tienen ordenamiento mesoscópico, es decir, el orden de estos materiales está relacionado con los poros.

La formación de estos materiales se produce por la interacción en medio acuoso de una fase micelar, constituida por un surfactante o agente tensoactivo, y una fase inorgánica, normalmente un alcóxido de silicio, que da lugar a sílice altamente despolimerizante. Los surfactantes son agregados de moléculas anfifílicas (dualidad hidrófobo-hidrófilo). Para llevar a cabo esta síntesis es necesario que exista una fuerte interacción entre las moléculas del surfactante y las del precursor. Esta interacción puede ser electrostática, bipolar o por puentes de hidrógeno<sup>20</sup>. La figura 9 representa el mecanismo de síntesis de los materiales mesoporosos.

En la primera etapa, la sílice polimeriza alrededor de micelas y posteriormente se produce la agrupación de estas. Un paso importante es la eliminación del surfactante para obtener el material mesoporoso, esta etapa se puede realizar mediante tratamiento térmico a elevada temperatura o la extracción del disolvente a baja temperatura.

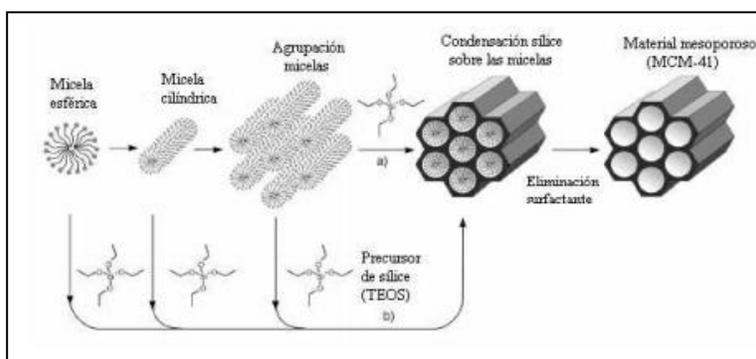


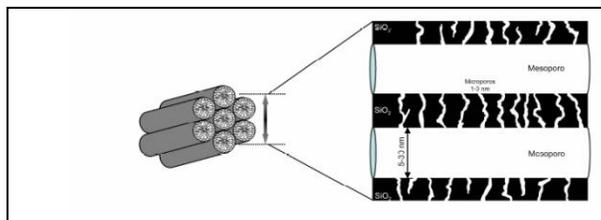
Figura 9. Síntesis de materiales mesoestructurados

La variedad de materiales obtenidos mediante este mecanismo es amplia dependiendo en las condiciones de síntesis y surfactante.

El material seleccionado para este trabajo experimental fue el SBA-15, debido a las características antes descritas, aunado a esto, se tiene experiencia en el laboratorio de UNICAT en su elaboración, donde se encontró que su preparación es fácil y a un bajo costo. Por lo tanto, se extenderá la información sobre el SBA-15.

#### 2.6.1.1 SBA-15

El material SBA-15 se caracteriza por poseer un ordenamiento hexagonal definido y un tamaño de poro uniforme. Su estructura es similar a la del MCM-41; sin embargo, ambos materiales se diferencian en que las paredes de la SBA-15 son más gruesas por lo que poseen mayor estabilidad térmica e hidrotérmica y que, además, la SBA-15 presentan microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí y posee diámetros de poro mayor<sup>21</sup>. En la [figura 10](#) se puede observar los canales mencionados.



**Figura 10.** Esquema de mesoporos y microporos en la SBA-15

Para sintetizar el material, se utiliza surfactante no iónico que es un copolímero de tres bloques como agente director de la estructura: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) denominado P123 (Pluronic) y la reacción se lleva en un medio ácido. El resultado de este proceso es un material de estructura hexagonal con un tamaño de poro entre 46 y 300 angstrom, superficies específicas de unos 700 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente; volúmenes de poro de hasta 2.5 cm<sup>3</sup>/g y espesores de la pared entre 3.0 y 6.5 nm<sup>22</sup>.

En la [figura 11](#) se puede observar la estructura del plano (100) del material. En esta figura se representan el espesor de la pared ( $e$ ) y el diámetro de partícula ( $d_p$ ).

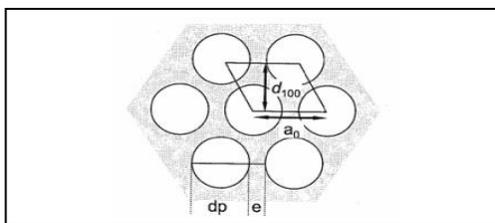


Figura 11. Plano (100) SBA-15.

Finalmente se presenta los dos métodos de preparación seleccionados para realizar un catalizador Ni/SBA-15, con el objetivo de ser contrastados en este trabajo experimental.

## 2.7 Métodos de preparación de catalizadores

Seleccionar la metodología con la cual se prepara los polvos catalíticos repercute principalmente en la dispersión de la fase activa en el soporte.

Existen dos formas generales de preparar un catalizador:

- Sintetizar el soporte adicionándole la fase activa, con el propósito de que el material activo quede dentro de la estructura del soporte.
- Sintetizar el soporte y posteriormente realizar un tratamiento para incorporar la fase activa.

En este trabajo experimental se contrastan estas dos formas de realizar catalizadores.

### 2.7.1 Fase activa incrustada en la red de la SBA-15

Como ya se explicó con anterioridad, durante el proceso de síntesis de la SBA-15, se agrega la sílice que posteriormente polimeriza, en este método de preparación se agrega la sal precursora de la fase activa junto con la fuente de silicio, buscando que durante la polimerización la sal (en este caso el nitrato de níquel hexahidratado) quede atrapada en la red que forma la sílice y así formar sitios catalíticos disponibles.

Se prevé, la posibilidad de un problema a nivel molecular: en la construcción de la red de la SBA-15, el silicio, que es el componente principal, presenta un estado de oxidación de 4+, con una conformación tetraédrica e hibridación  $sp^3$  (similar al carbono en los compuestos orgánicos) y forma cuatro enlaces con diferentes átomos de oxígeno. En contraste, el níquel solamente tiene un número de oxidación 2+; lo cual únicamente le permite formar dos enlaces. Esto nos llevaría a un desordenamiento de las paredes del SBA-15 y un “anclaje” débil del níquel con el soporte en caso de que este quede incorporado en la estructura.

### 2.7.2 Impregnación incipiente

La idea de utilizar la impregnación como segundo método de preparación, surge de la necesidad de comparar el desempeño catalítico del primer método planteado.

Es poner en contacto la solución precursora del metal con el soporte poroso. Comúnmente los compuestos precursores son sales inorgánicas, disueltas en agua, esta solución es saturada para evitar una prematura deposición del material<sup>23</sup>.

En este trabajo experimental se estudian dos aspectos de la impregnación común: el tiempo de maduración, buscando dispersar la fase activa lo más posible, además observar el efecto de la calcinación en las preparaciones.

En conclusión, se realizarán catalizadores de níquel soportados en SBA-15 por ambos métodos descritos con la finalidad de contrastar su actividad catalítica.

### 3. Hipótesis

- a) Los catalizadores preparados por el método donde se incorpora el níquel desde la síntesis del SBA-15 pueden competir en características fisicoquímicas con los catalizadores por impregnación incipiente.
- b) Al aumentar el tiempo de maduración durante el método de impregnación, aumentara la dispersión de la fase activa, por lo que se espera una mayor actividad catalítica.
- c) La formación de óxidos al realizar el proceso de oxidación del soporte-fase activa, previo a la reducción, ocasiona aumento en el tamaño de la fase activa (en este caso óxidos de níquel) y esto ocasiona que disminuya la dispersión y/o interacción

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores de níquel (Ni) soportados en SBA-15 para evaluarlos en la reacción de hidrogenación de naftaleno y contrastar su actividad con catalizadores preparados por impregnación incipiente.

### 4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar varios lotes de SBA-15 con níquel incorporado en la red, con diferentes cargas de níquel y realizar
- Sintetizar un catalizador de níquel al 10% soportado en SBA-15, utilizando el método de impregnación incipiente modificando su tiempo de maduración y realizar su caracterización. Además de observar el efecto de la calcinación en sus propiedades.
- Verificar el efecto de los dos métodos de síntesis (incorporado en la red e impregnación incipiente) en las propiedades del catalizador.

Con la finalidad de cumplir con lo antes planteado se prepararon los siguientes catalizadores, separados por su método de preparación como se muestra a continuación en la [tabla 7](#):

Tabla 7. Materiales catalíticos sintetizados

Método de Preparación	Clave	Descripción
Soporte	SSBA	Soporte como referencia
Níquel incorporado en la red de SBA-15	IRNi5%	5% de níquel teórico en la solución
	IRNi10%	10% de níquel teórico en la solución
	IRNi15%	15% de níquel teórico en la solución
	IRNi20%	20% de níquel teórico en la solución
	IRNiC65%	65% de níquel teórico en la solución calcinado
	IRNiSC65%	65% de níquel teórico en la solución sin calcinar
Impregnación incipiente	ICNi10%	Impregnado con una solución de níquel al 10% con tiempo de maduración corta
	ILCNi10%	Impregnado con una solución de níquel al 10% con tiempo de maduración larga y calcinado
	ILSCNi10%	Impregnado con una solución de níquel al 10% con tiempo de maduración larga y sin calcinar

## 5. Desarrollo Experimental

En el siguiente esquema de la [figura 12](#) resume la actividad experimental realizada.

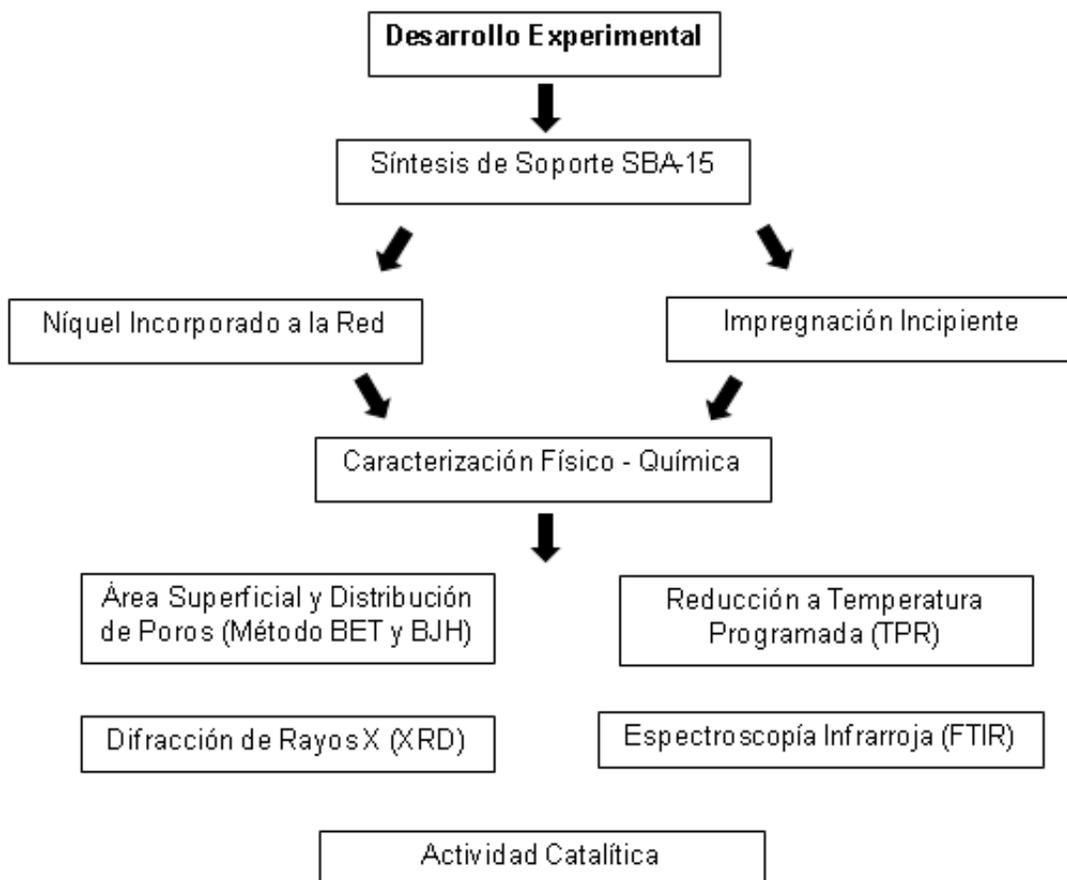


Figura 12. Esquema general del desarrollo experimental.

### 5.1 Síntesis de catalizadores Ni/SBA-15

#### 5.1.1 Preparación de níquel incorporado en la red

Tomando como referencia el trabajo realizado por Wang y colaboradores<sup>24</sup>, la preparación del soporte se realiza de la siguiente manera:

1) Se prepara una mezcla Pluronic 123 (PM=5800), ácido clorhídrico (HCl) y agua (H<sub>2</sub>O) con 7.8 g, 32 mL y 168 mL respectivamente, dentro de un reactor intermitente con agitación a una temperatura de 35 °C. Se sospecha que el polímero (Pluronic 123) no tiene un proceso de disolución como tal, más bien, este se desenreda a pH bajos (en este experimento se realizó a un pH=0.3). Después de obtener una mezcla

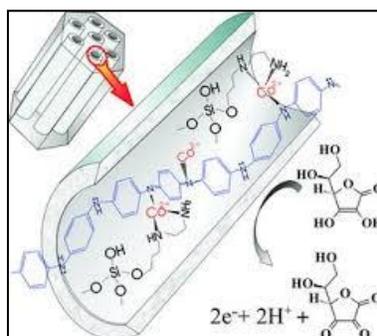
homogénea blanca, se agregó 16.5 g tetraetil-ortosilicato (TEOS) y se agita por 24 horas.

Para este método de síntesis, se agregó a la mezcla antes mencionada, la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) para cumplir con la relación  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}^{2+} + \text{Si}^{4+}}$  a las diferentes concentraciones de níquel, se espera que todo el níquel disponible en la solución quede incorporado en la red de la SBA-15. Los cálculos respectivos se muestran en el [apéndice A](#).

2) Después de las 24 horas de agitación, se retira la mezcla y se vierte en un recipiente (con resistencia a los cambios de temperatura y presión). Esta operación busca darle el tiempo suficiente a la sílice en solución para precipitar durante el calentamiento en condiciones estáticas a 110 °C por 24 horas.

3) El material es retirado de la estufa y se deja enfriar en la campana de extracción para eliminar el vapor generado por el secado.

Se filtra el sólido obtenido y se lava con agua destilada, esperando que se genere una cantidad considerable de espuma y esto sucede debido a que dentro de los poros de la estructura mesoporosa existe una cantidad considerable del surfactante como lo muestra la [figura 13](#).



**Figura 13.** Surfactantes en la estructura de la SBA-15.

Termina el lavado una vez que se consigue que no se genere mucha espuma, posteriormente el sólido húmedo es colocado en el desecador hasta el día siguiente.

En esta parte de la metodología, se toma la decisión de preparar los soportes con alto contenido de níquel (IRC65% y IRSC65%, 20.75 g de Ni teórico en solución) debido a la coloración verde que se obtiene en la solución filtrada, por lo que se

conjetura que la mayoría de fase activa no se mantiene en el SBA-15 en los primeros prototipos.

4) Al siguiente día, se determina cuanta masa se obtiene, que en promedio son 41.3 g de sólidos de cada prototipo preparado. Estas muestras son calcinadas según el programa de calcinación que se muestra en la [figura 14](#).

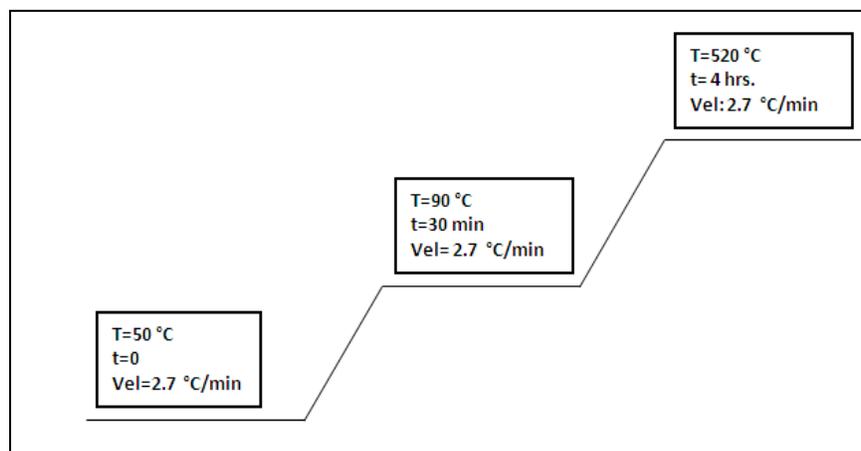


Figura 14. Programa de calcinación

El proceso de calcinación consiste en primer intervalo a 90 °C donde se pretende evaporar el agua que queda en los sólidos, posteriormente se lleva a una temperatura entre 190°C- 200°C para realizar una oxidación acelerada, en este paso se percibe un olor fuerte a etanol, por lo tanto, se recomienda encender la campana de extracción.

Al terminar esta actividad, se obtiene un sólido con una coloración verde, este es determinado por la cantidad de sal precursora utilizada.

En el caso del material donde no se colocó nitrato de níquel, es utilizado como soporte (SSBA) para la preparación de los catalizadores por impregnación, para poder realizar la comparación de ambos métodos de preparación.

#### 5.1.2 Preparación del catalizador por impregnación incipiente con maduración corta

Se toman 3 g de SBA-15 sin contenido de níquel (SSBA). Se realizará un catalizador con 10% de níquel, por lo tanto, se determinó el volumen de impregnación como se indica a continuación: Se estima que el tamaño de poro es de  $1.33 \frac{mL}{g \text{ de SBA-15}}$  (dato obtenido en tesis anteriores) y se necesita preparar 3 g de SBA-15, por lo tanto, el volumen de impregnación es de 5 mL aproximadamente.

Por lo que se prepara una solución de 1.22 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y en 5 mL de agua, para ser impregnada sobre el soporte y se deja madurar en el desecador por 24 horas. Posteriormente se realiza una calcinación con el programa mostrado en la figura 14.

### 5.1.3 Preparación de catalizadores por impregnación incipiente con maduración larga (ILC $\text{Ni}10\%$ y ILSC $\text{Ni}10\%$ )

Se impregnaron 3 gramos de soporte sintetizado con una solución preparada con 1.22 g de sal precursora en 5 mL de agua en el desecador por un día, sin embargo, estas son llevadas adicionalmente a un humidificador por 24 horas, donde se busca lograr una mejor dispersión del níquel por medio de la difusión de la solución acuosa en la estructura del soporte. Una vez terminada lo anterior, se lleva a la mufla para evaporar lentamente el agua que tiene el catalizador debido al ambiente húmedo al que fue sometido. Se propuso y se realizó el siguiente programa de evaporación figura 15.

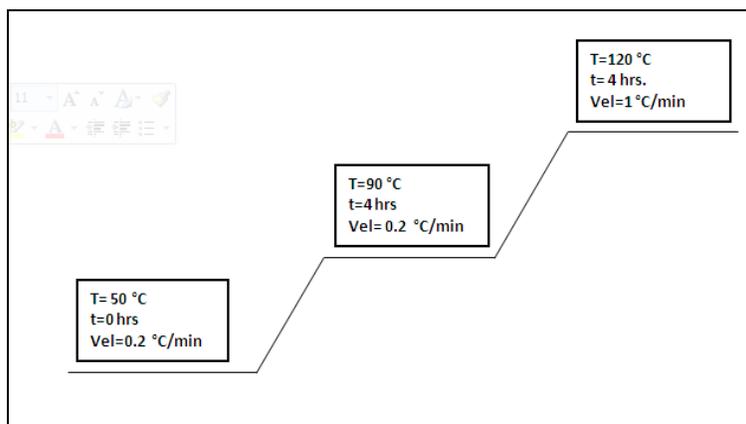


Figura 15. Programa de evaporación

De la masa de 3 g de catalizador, 1.5 g de SBA-15 se calcinan (ILC $\text{Ni}10\%$ ) como se muestra en la figura 14 y los otros 1.5 g se mantiene tal cual (ILSC $10\%$ ).

## 5.2 Caracterización de catalizadores

La [tabla 8](#) resume las actividades realizadas para caracterizar físicamente y químicamente los catalizadores sintetizados, posteriormente, se describe el procedimiento experimental para cada prueba.

**Tabla 8.** Resumen de la caracterización de los catalizadores sintetizados

Caracterización	Objetivo	Cantidad de Muestra
Determinación del Área Específica y Tamaño de Poro (BET)	Conocer los parámetros de morfología permite visualizar que tan correcto fue la selección del método de preparación	0.07 g
Difracción de Rayos X (XRD)	Verificar la formación de la estructura cristalina del SBA-15	0.05 g
Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	Identificar grupos funcionales en el soporte estudiado	0.01 g
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	Identificar las especies existentes de níquel en el soporte y su interacción con este	0.1 g
Actividad Catalítica	Conocer el desempeño catalítico del catalizador Ni/SBA-15 en la reacción de hidrogenación del naftaleno	1 mmol de Ni equivalente a 0.05 g del polvo sintetizado con Ni al 10%

### 5.2.1 Determinación del área específica y tamaño de poro (Método BET-BJH)

Las muestras terminadas se sometieron a un proceso de desgasificación a 290°C y vacío medio, donde se elimina del material H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y otros gases adsorbidos sobre el material durante su síntesis, ya que estas sustancias pueden modificar el valor del área específica. Una vez terminada esta operación, las muestras son llevadas al equipo de medición propiamente dicho. Se utilizó un equipo TriStar de Micromeritics, donde se obtuvieron los datos de área específica con el método BET (Brauner, Emmet & Teller, 1938) así como las isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, además de la distribución de tamaño de poro y volumen de poro, utilizando la rama de desorción y el método BJH (Barret, Joyner et al., 1951).

### 5.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para este estudio se solicitó el apoyo a la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), que cuenta un equipo Difractómetro de Rayos X, Modelo D8 Advance Brucker para este análisis de polvos, a la cual se le entrego una muestra (0.05 g) de SBA-15 para obtener un difractograma de ángulo alto con el objetivo de verificar la formación de esta estructura.

### 5.2.3 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

En la empresa Arteccla México, se cuenta con un equipo para análisis infrarrojo IRAffinity-1, marca Shimadzu que fue solicitado para identificar los grupos funcionales presentes en la estructura SBA-15. Se preparó una mezcla de 0.01 g de soporte con 1 g de KBr y se comprimió a media tonelada para formar una pastilla, posteriormente, se introdujo al equipo de análisis. El equipo se encuentra resguardado en un cuarto en condiciones de temperatura de 25 °C y 40% de porcentaje de humedad.

### 5.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Se utilizó un equipo ISRI (InSitu Research Instruments). Se tomaron 0.1 g de cada muestra y se prepararon pastillas a una presión de compactación de media tonelada, para evitar una alta caída de presión en el reactor de análisis. Esta cantidad de sólido se mezcló con 0.1 g de cuarzo y se colocaron en el reactor para llevar la mezcla a una temperatura de 850°C (ver el programa de operación en la figura 16) aproximadamente, para detectar las especies presentes en el soporte y su interacción con este.

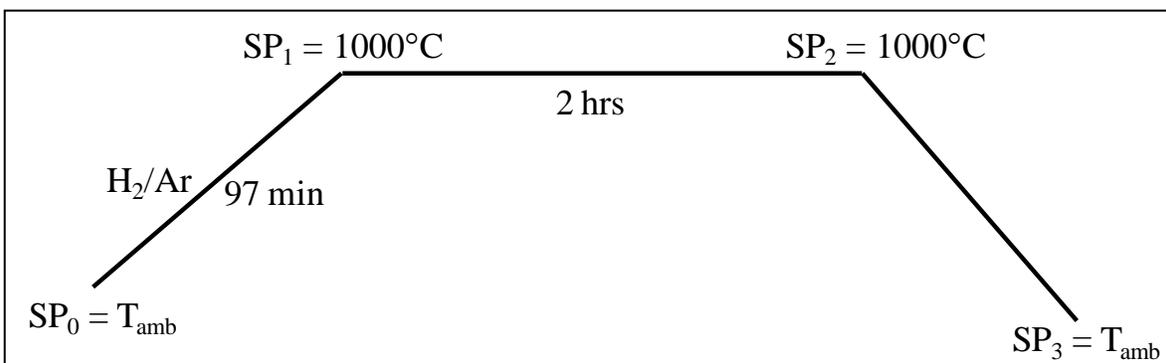


Figura 16. Programa de operación del equipo del reactor de reducción

### 5.2.5 Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores preparados fue evaluada en la reacción de hidrogenación del naftaleno en un reactor intermitente, marca Parr modelo 4842 de 300 mL. El reactor fue cargado con una cantidad de catalizador equivalente a una 1 mmol de Ni (previamente activado por reducción con  $H_2$  por 8 horas, ver figura 17 donde se detalla el programa de activación), 60 mL de una mezcla reactiva con una concentración de porcentaje masa de 7.4% de naftaleno disuelto en n-decano y con hidrógeno en exceso.

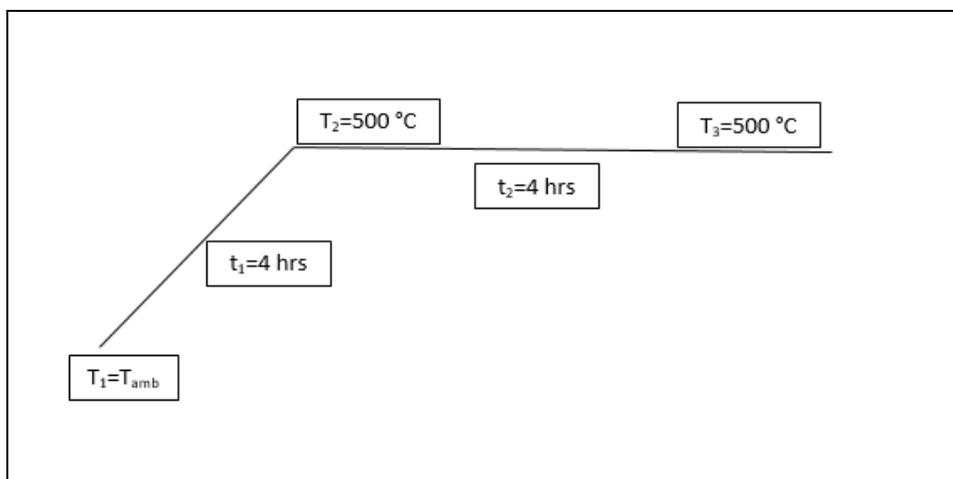


Figura 17. Programa de activación para los catalizadores sintetizados

Este reactor fue operado a una temperatura de  $220\text{ °C}$  y una presión de  $950\text{ psig}$ . Se tomaron diversas muestras durante el tiempo de reacción y estas se analizaron por medio de una cromatografía de gases en columna en un equipo Agilent 7890A y columna capilar HP 1.

Se detectaron los compuestos reportados en la [tabla 9](#), donde cada uno de estos, es caracterizado por su tiempo de retención. Para el caso del compuesto octalina, los tiempos de retención de sus isómeros son casi lo mismo, por lo que se tomó la decisión de simplificar el esquema de reacción considerando a la octalina como un solo compuesto (ver [figura 18](#)).

Tabla 9. Tiempos de retención para las especies químicas de interés

Compuesto	Tiempo de Retención (min)
n-Decano	35.5
Impureza de decano	31.1
Impureza de nonano	31.9
Naftaleno	43.7
Tetralina	42.7
Octalina	41.4
Cis-decalina	40.2
Trans-decalina	38.1

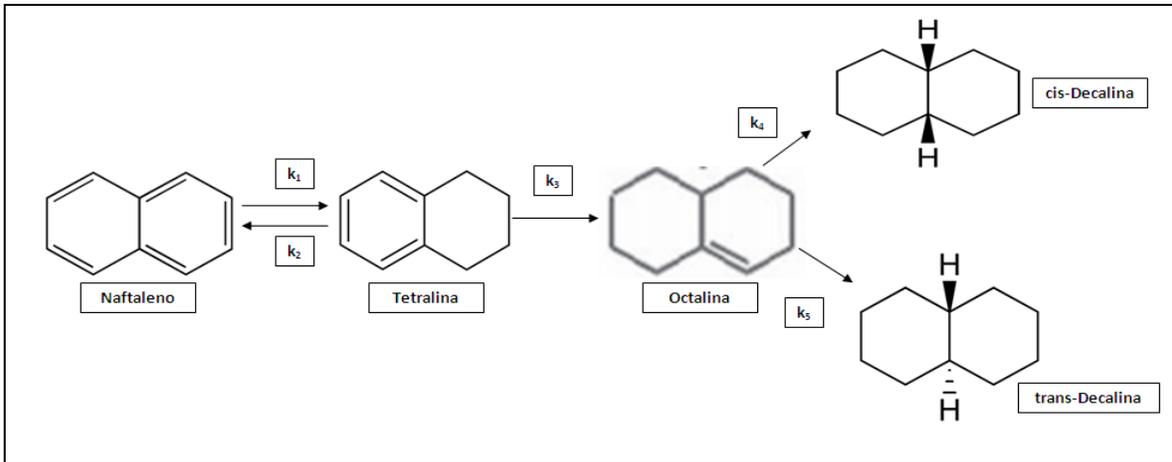


Figura 18. Esquema de reacción simplificado de la reacción de hidrogenación del naftaleno

De acuerdo con el anterior esquema de reacción simplificado, se proponen las ecuaciones de rapidez suponiendo reacciones irreversibles (solo se consideró la reversibilidad para la formación de tetralina) y de primer orden, pues se tiene  $H_2$  en exceso, mostrándose a continuación:

$$\frac{dN}{dt} = k_2 T - k_1 N$$

$$\frac{dT}{dt} = k_1 N - k_3 T$$

$$\frac{dO}{dt} = k_3 T - k_4 O - k_5 O$$

$$\frac{dCD}{dt} = k_4 O$$

$$\frac{dTD}{dt} = k_5 O$$

Donde  
 N: Naftaleno  
 T: Tetralina  
 O: Octalina  
 CD: Cis-decalina  
 TD: Tras-decalina  
 t: Tiempo

La forma de cuantificar el cambio de la cantidad de materia involucrada de cada reactivo y cada producto fue por medio de un rendimiento (ver el cálculo en el anexo B). Con los datos de rendimientos y tiempo, se ajustaron a las ecuaciones diferenciales anteriormente planteadas por medio del programa Scientist™ de Micromath buscando la mejor correlación y los valores de los coeficientes cinéticos (k).

## 6 Resultados y Discusión

### 6.1 Determinación de área específica y tamaño de poro (BET)

#### 6.1.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red

Es sección nos ayudara a contestar las siguientes cuestiones:

¿Incluir el níquel en la etapa de polimerización modifica las propiedades morfológicas del SBA-15?

En la [tabla 10](#) se muestran los resultados de las propiedades texturales obtenidos de las 7 muestras.

**Tabla 10.** Propiedades estructurales de SBA-15 con Ni en la red

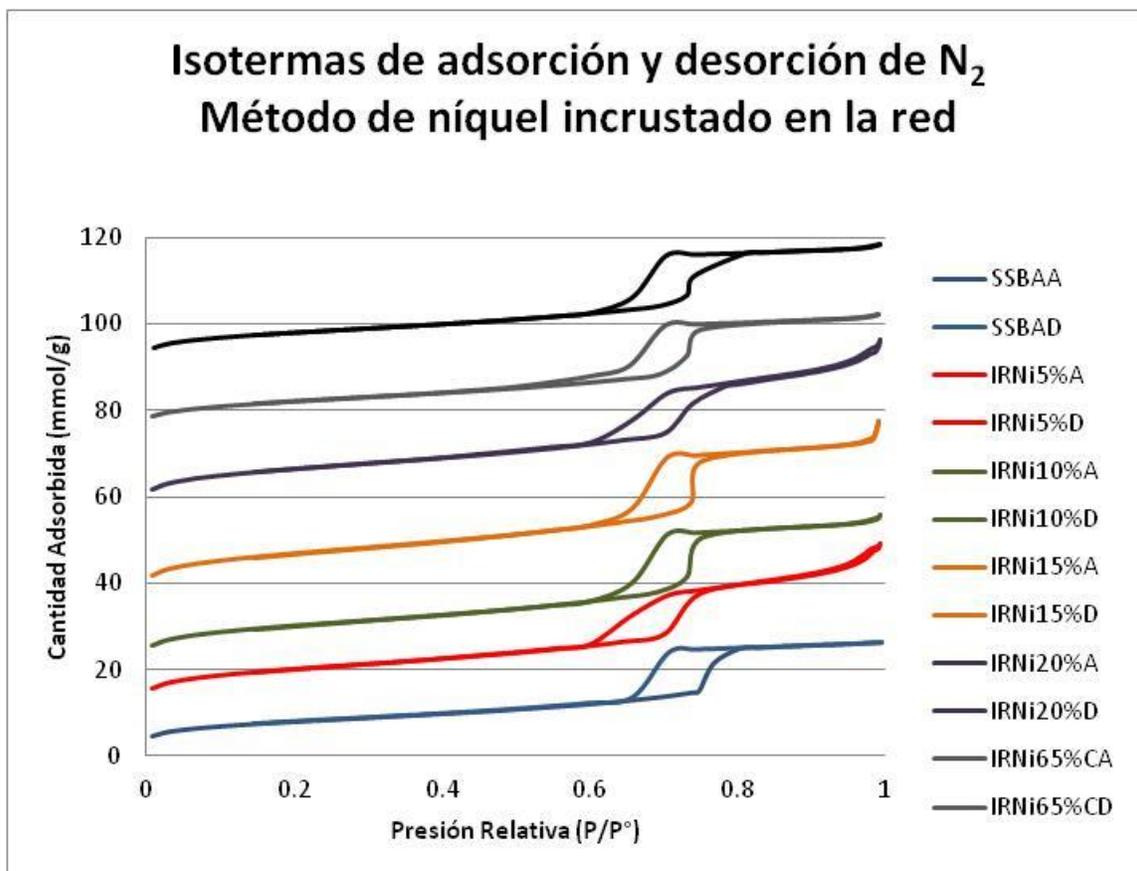
Catalizador	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)
SSBA	804	65	1.32
IRNi5%	796	65	1.29
IRNi10%	800	57	1.20
IRNi15%	921	56	1.33
IRNi20%	885	59	1.35
IRCNi65%	539	65	0.92
IRSCNi65%	632	59	0.97

De las propiedades texturales obtenidas, la más relevante es el área específica, ya que este parámetro disminuye por la presencia del metal en el soporte en primera instancia, sin embargo, en las muestras de bajo contenido de níquel no muestran esta tendencia, por lo que se sospecha que la fase activa está presente en pequeñas cantidades en el soporte, otra evidencia que apoya lo anterior es que durante el secado se precipitaba un polvo blanco y el líquido restante presentaba una coloración verde, el cual indica una alta concentración del nitrato de níquel en la solución filtrada.

El tamaño de poro y el volumen de poro de cada una de las muestras se encuentran dentro de los datos reportados en los antecedentes obtenidos por autores diversos<sup>27</sup>. Las muestras con altos contenidos de níquel (IRCNi65% y IRSCNi65%) son muy diferentes en sus propiedades texturales a las antes mencionadas, el área es menor y el volumen de poro se reduce, por lo que se puede inferir mayor cantidad de fase activa en estos catalizadores.

Comparando estas dos últimas, cuando la muestra es calcinada disminuye en mayor cantidad su área debido al tamaño de la partícula del óxido de níquel (estequiométrico NiO y no estequiométrico NiO<sub>x</sub>) formado en la calcinación, es mayor que el Ni<sup>2+</sup> en solución.

Complementando el análisis de morfología, se muestran los isotermas de adsorción y desorción del nitrógeno para estas muestras en la [figura 19](#):



**Figura 19.** Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>. Método de níquel incrustado en la red.

Las isotermas obtenidas para cada una de las muestras preparadas corresponden, según la IUPAC, a la clasificación tipo IV<sup>25</sup> que corresponden a sólidos porosos. Además, si se observa la histéresis formada en las isotermas anteriores, corresponde a la encontrada en otros trabajos experimentales ([figura 20](#)<sup>26</sup>) donde se caracterizó este soporte.

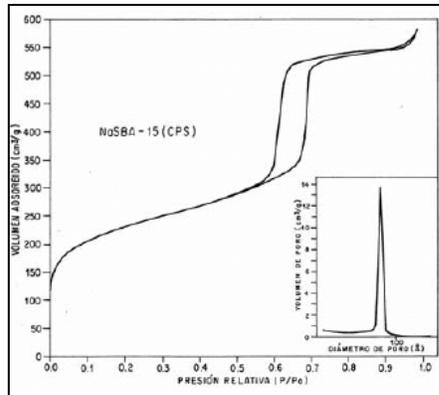


Figura 20. Histéresis reportada de la SBA-15

Por otro lado, en la estructura del SBA-15 se pueden localizar diferentes morfologías de mesoporos, las cuales se indican en las figuras 21 y 22.

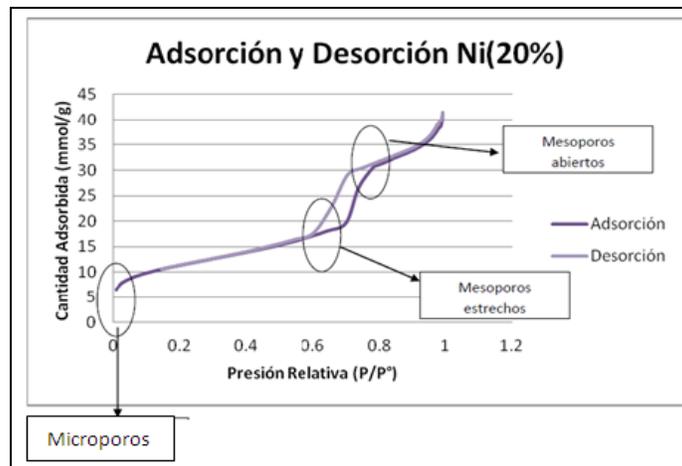


Figura 21. Localización de los tamaños de poros en las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$

Ç

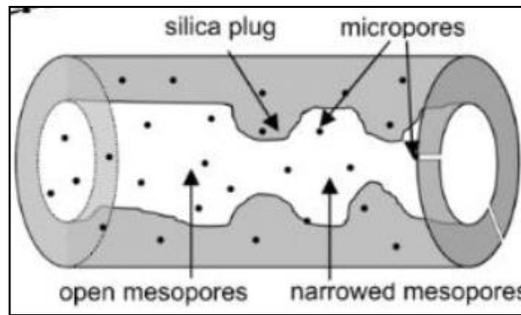


Figura 22. Representación de los diferentes tamaños de poros en la SBA-15

Al tener identificado los diferentes tamaños-morfologías de poros que se pueden encontrar en el soporte, la figura 23 se visualiza como los diferentes tamaños de poros se distribuyen de manera normal (campana de Gauss).

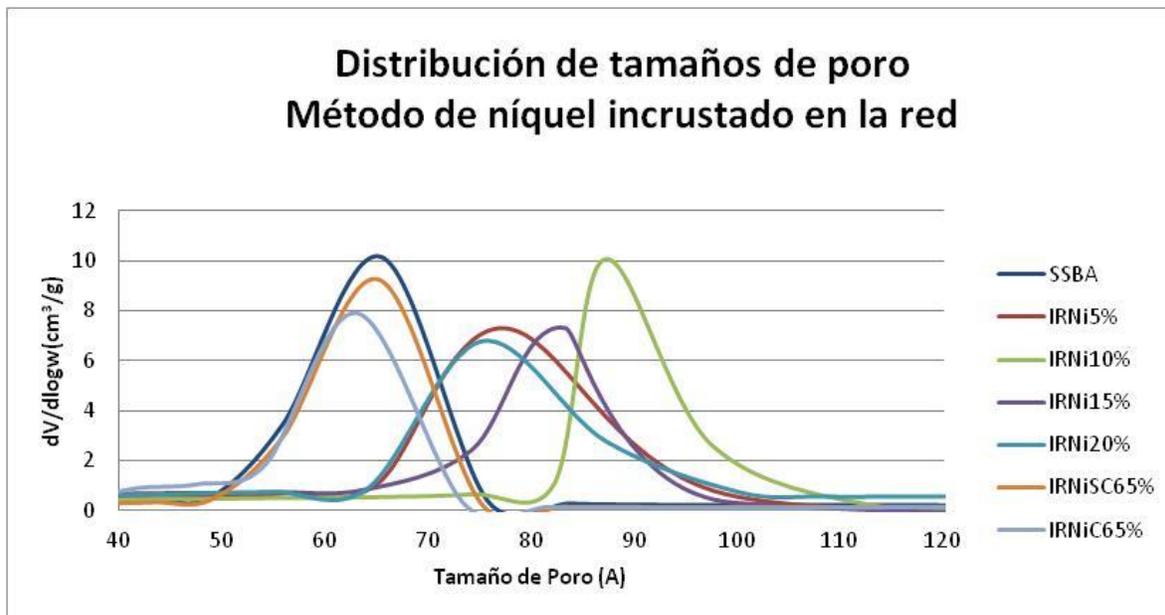


Figura 23. Distribución de tamaños de poro. Método de níquel incrustado en la red

Se esperaba que los materiales fueran lo más homogéneos posibles, es decir, que las distribuciones fueran similares, sin embargo, esto no fue así. Los posibles factores de esta desviación podrían ser la modificación y/o variación de alguna variable de proceso durante la síntesis del soporte como lo es la agitación, la temperatura y el pH.

Es importante observar que las curvas para IRNiSC65% y IRNiC65% se movieron para el lado izquierdo, es decir, existe una reducción significativa del tamaño de poro comparado con los catalizadores bajos en contenido de Ni. Es una fuerte evidencia que a cantidades mayores níquel disponible, se logra que se mantenga la fase activa en la estructura del SBA-15.

### 6.1.2 Catalizadores por impregnación incipiente

En la [tabla 11](#), se comparan las propiedades estructurales obtenidas en las muestras preparadas por impregnación (maduración corta y larga) con las muestras de SSBA y IRNi10% como referencias del método anterior.

**Tabla 11.** Comparación de propiedades estructurales de catalizadores

Método de Preparación	Porcentaje de Ni (%)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de Poro (Å)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)
SSBA	0	804	65	1.32
IRNi10%	10	800	57	1.20
ICNi10%	10	654	42	1.19
ILCNi10%	10	510	80	1.04
ILSCNi10%	10	654	42	1.02

El parámetro por señalar de la [tabla 11](#) es el área específica, el soporte (SSBA) presenta el área más alta mientras que las otras preparaciones disminuyen su superficie, esto es una señal de la presencia del material catalítico en estos.

Por otro lado, el área de los catalizadores por el método impregnación disminuye en mayor proporción que en el catalizador donde el níquel se intenta incorporar en la red, es decir, se coloca mayor cantidad de níquel en los poros del SBA-15

Comparando los métodos de impregnación por maduración corta y larga, se observa que las áreas obtenidas en los catalizadores con maduración larga son menores, lo que parece indicar que se logra una mejor dispersión del metal y por lo tanto se utiliza una mayor superficie del soporte.

En la [figura 24](#), se ilustran las isotermas de adsorción y desorción para las muestras preparadas por este método.

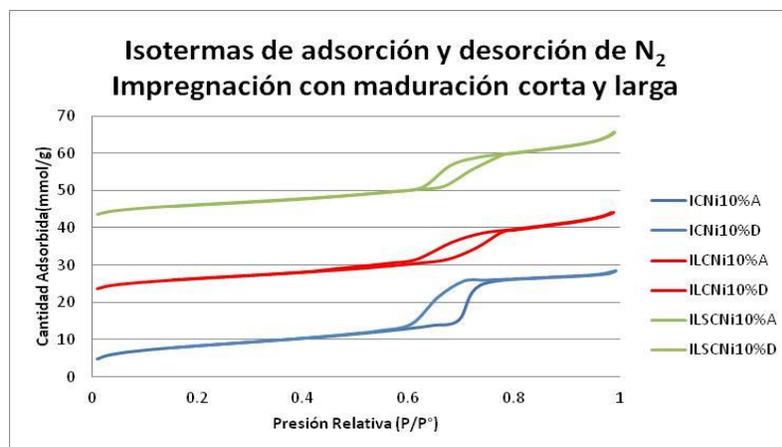


Figura 24. Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>. Impregnación con maduración corta y larga

En la figura anterior confirma el lazo de histéresis de tipo IV, por lo que la estructura mesoporosa no es modificada por este método de preparación.

Comparando la distribución de tamaño de poros (ver figura 25) para las muestras antes presentadas, el catalizador ICNi10% muestra una distribución más centrada en valores de tamaño de poro entre 70 y 80 Å, mientras que las otras muestras con maduración larga (ILNiC10% y ILNiSC10%) muestran una mayor variedad de poros, por lo que nos guía a la conclusión de que los tamaños de poro se modifican por la presencia el metal. Sin embargo, la estructura no se ve tan alterada comparada con los catalizadores con 65% de Ni.

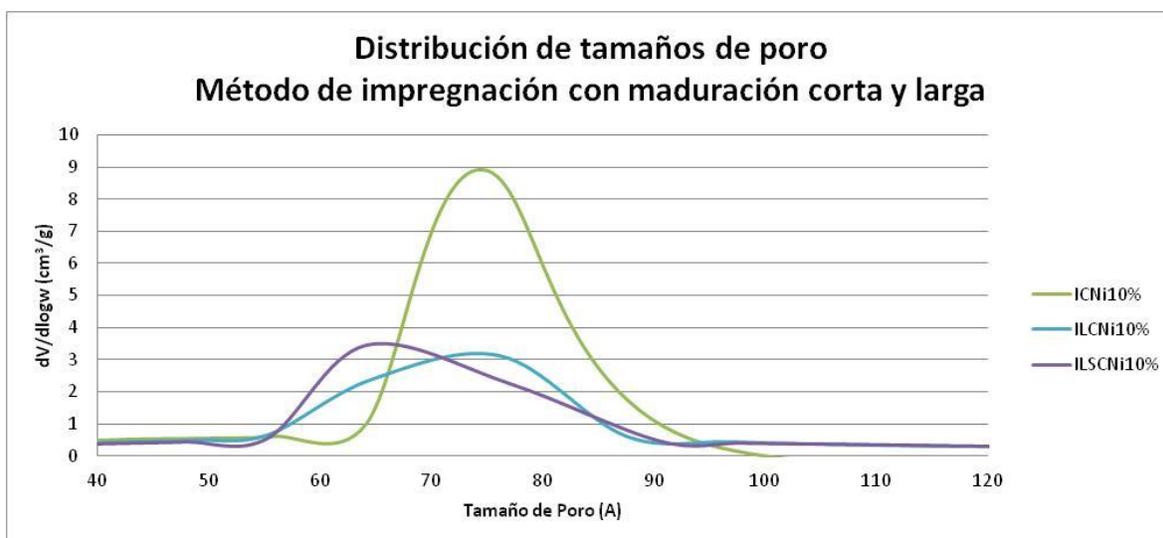


Figura 25. Distribución de tamaños de poro. Método de impregnación con maduración corta y larga

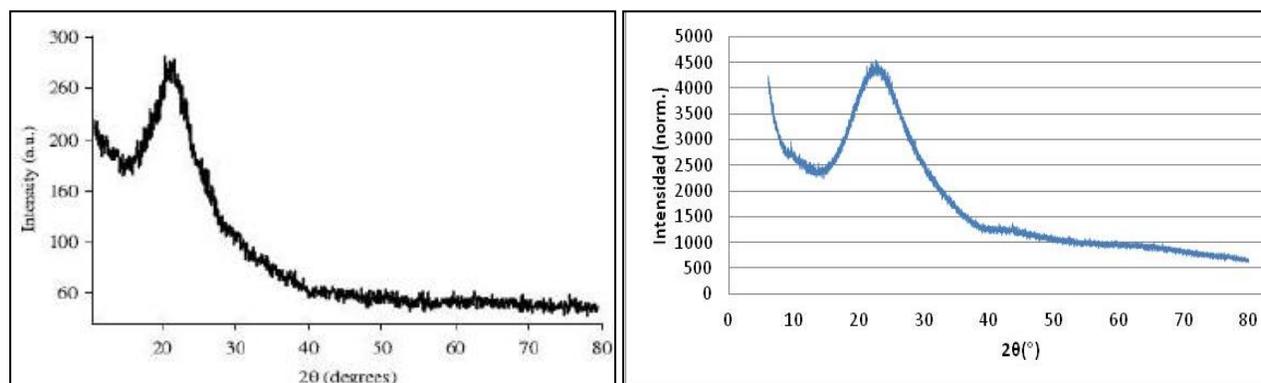
De forma general para esta sección, los 2 métodos para sintetizar los materiales catalíticos dan como resultado propiedades texturales particulares y por lo tanto se puede esperar un desempeño catalítico distinto para cada uno, sin embargo, se logra mantener la estructura del SBA-15 en ambos los casos, debido se mantiene las características de los valores de área específica y volumen poro, así como la histéresis de adsorción y desorción.

## 6.2 Difracción de Rayos X

Este análisis permite abordar la identificación de fases cristalinas presentes en los materiales catalíticos sintetizados.

El patrón de difracción de rayos X de alto ángulo (técnica utilizada para obtener información estructural en escalas del orden de 1 nm o menores) de nanopartículas de sílice obtenido de la literatura<sup>27</sup>, [figura 26](#), nos permite visualizar un pico, en  $2\theta=22^\circ$ , característico del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que es el componente principal de la estructura de SBA-15, comparándolo con la [figura 27](#), esta se presenta un difractograma típico de las muestras analizadas, en este caso la muestra identificada como IRNi20%, ambas figuras muestran bastantes similitudes; señal de que se obtuvo el pico característico del componente principal ( $\text{SiO}_2$ ) en las muestras sintetizadas, por lo que se tiene una fuerte evidencia de la formación del soporte SBA-15.

Adicionalmente, la [figura 27](#) nos permite observar, la presencia dos picos, en los intervalos de  $40^\circ$ - $50^\circ$  (plano 200) y  $60^\circ$ - $70^\circ$  (plano 220), que según la literatura JCPDS tarjeta número 87-0712, pertenecen a un sistema cúbico centrado en las caras (fcc) policristalino del NiO. Lo anterior confirma que las partículas de níquel, en forma de óxido, se mantiene en la estructura hexagonal del SBA-15.



**Figura 26.** Patrón de rayos X en la literatura para la SBS-15 **Figura 27.** Patrón de rayos X para la muestra sintetizada IRNi20%

### 6.3 Espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia infrarroja nos permite identificar los grupos funcionales del soporte SBA-15 sintetizado, ver [figura 28](#), y contrastar este resultado con la literatura.

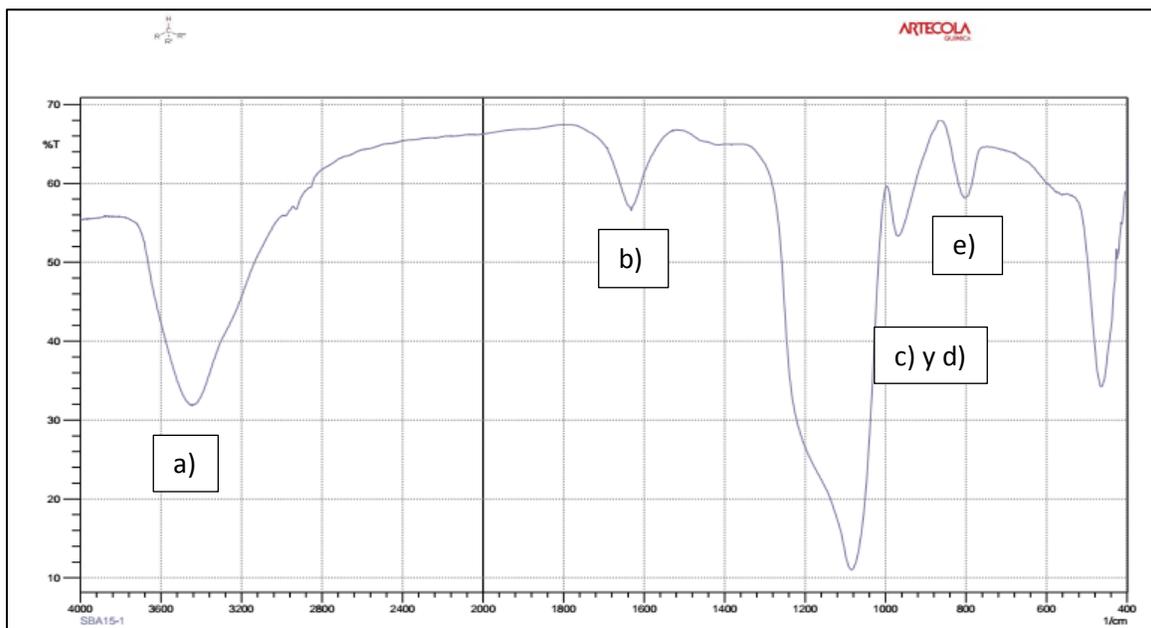


Figura 28. Espectro infrarrojo del soporte SBA-15

En la [figura 29](#)<sup>28</sup> se presentan diferentes espectros para tres síntesis en condiciones experimentales distintas realizadas en la literatura, estos 3 espectros se contrastan con el obtenido para el soporte SBA-15 sintetizado ([figura 28](#)).

Para ambas figuras se encontraron 6 picos representativos, que se identifican a continuación:

- a) El pico de la zona alrededor de  $3450\text{ cm}^{-1}$  se debe por dos causas: la absorción de moléculas de agua en la estructura y a las vibraciones de estiramiento de los enlaces -OH y Si-OH.
- b) La banda alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  puede relacionarse a las vibraciones de flexión del enlace -OH.
- c) Aproximadamente en  $1080\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que representa las vibraciones de estiramiento antisimétricas del enlace Si-O-Si.
- d) Para la banda entre  $980\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  nos muestra la vibración de estiramiento del grupo silanol (Si-OH) libre en la superficie del sólido.

- e) En las últimas dos zonas aparecen las vibraciones de estiramiento simétricas del enlace Si-O-Si (795-790  $\text{cm}^{-1}$ ) perteneciente al anillo formado en la estructura y para 480-460  $\text{cm}^{-1}$ , se les asigna a las vibraciones de flexión del enlace Si-O-Si.

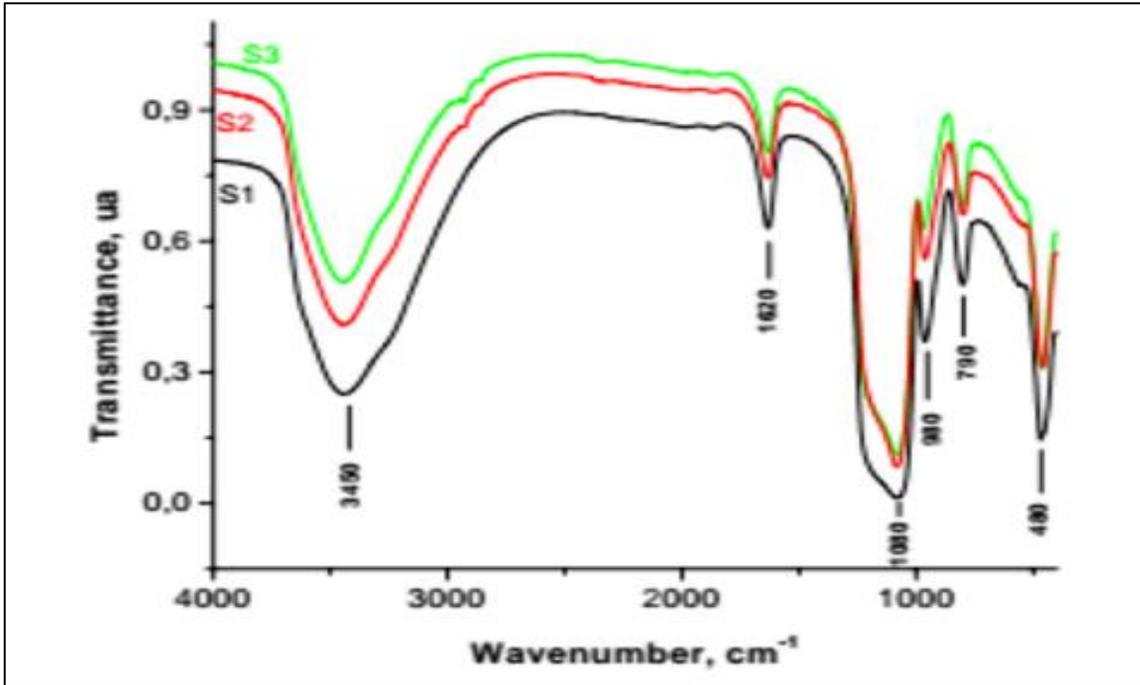


Figura 29. Espectros infrarrojos reportados por la literatura para el SBA-15 en diferentes condiciones de preparación.

Estos enlaces y grupos funcionales mencionados se pueden ubicar en la figura 30, en la cual se realiza un acercamiento a una micela de sílice.

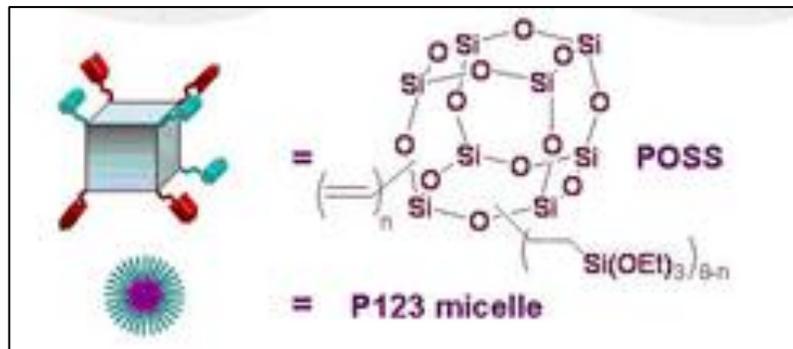


Figura 30. Grupos funcionales en la estructura del SBA-15

## 6.4 Reducción a Temperatura Programada

Se presentan las posibles reacciones de reducción para los óxidos de níquel:



Se graficaron los datos obtenidos del equipo de análisis, en el eje de las ordenadas la intensidad en miliamperes [en este equipo son mA] y en el de las abscisas la temperatura en grados Celsius [°C].

Posteriormente, se identificaron las áreas pertenecientes a las diferentes interacciones del níquel con el soporte estudiado, por medio del programa Origin. Es importante resaltar que todas graficas tiene una escala de 0 a 180 mA en el eje de las ordenadas con el fin de poder compararlas.

### 6.4.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red

Para el estudio de las reacciones de reducción para este método, se contrastaron las muestras IR20%, IRNiSC65% e IRNiC65%.

Para el análisis de las curvas, es necesario citar el artículo de Lu, Ju y Kawamoto, donde caracterizan los tres picos principales:

\*Los dos primeros, describen la interacción del óxido de níquel con la superficie externa del SBA-15.

\*Mientras que para el ultimo pico, pertenece a aquellas partículas que interaccionan con el poro del SBA-15.

→ Para la muestra identificada como IRNi20% (Ver [figura 31](#)) se puede apreciar, por medio del área de los picos, que la cantidad de óxidos de níquel presentes es mínima, por lo tanto, la cantidad de níquel que interactúa con el soporte no promoverá la reacción de hidrogenación.

→ En el caso de los catalizadores (IRNiSC65% e IRNiC65%) donde se planea tener un exceso de fase activa en solución ([figuras 32 y 33](#)) es necesario resaltar los siguientes puntos:

1) Al comparar el área total de los catalizadores IRNiSC65% e IRNiC65% con el catalizador IRNi20%, estas son 10 veces mayores, por ende, la cantidad de partículas metálicas es mayor.

2) En el catalizador IRNiSC65% reduce mayor cantidad de partículas a una temperatura de 382 °C mientras que para el IRNiC65% a 317 °C, por lo tanto, las partículas de níquel tienen una interacción mayor en el IRNiSC65%, esto se explica

por el tamaño que presenta la partícula del óxido de níquel, formado durante la calcinación en el catalizador IRNiC65%, es mayor que el del ion  $\text{Ni}^{2+}$ , lo que ocasiona que este no se difunda en los poros de la SBA-15 y este quede en la superficie con una interacción débil.

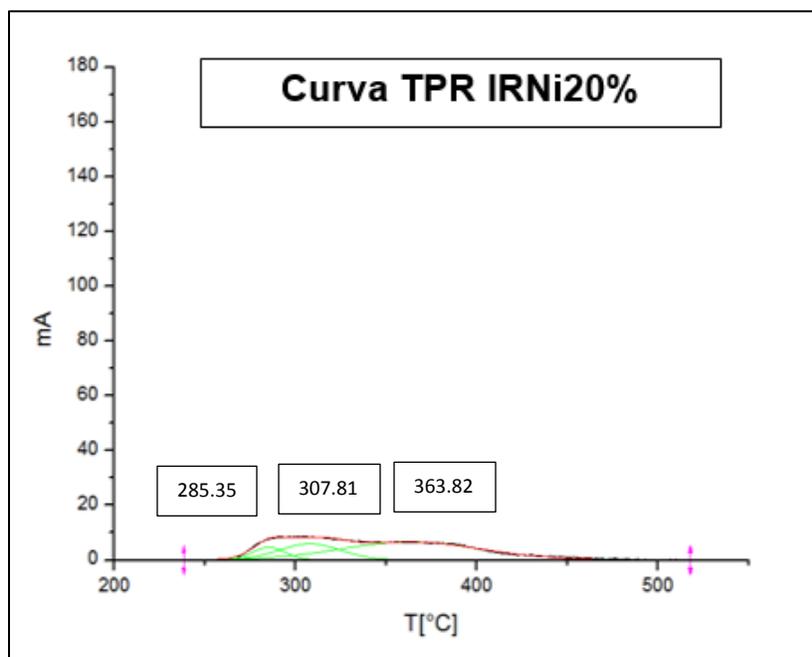


Figura 31. Curva TPR-H<sub>2</sub> para IRNi20%

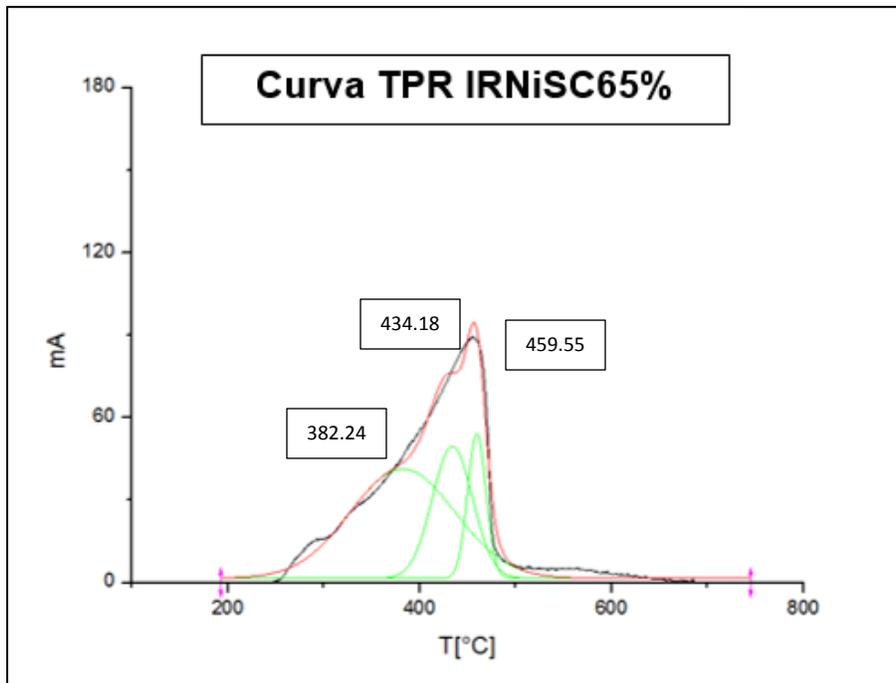


Figura 32. Curva TPR-H<sub>2</sub> para IRNiSC65%

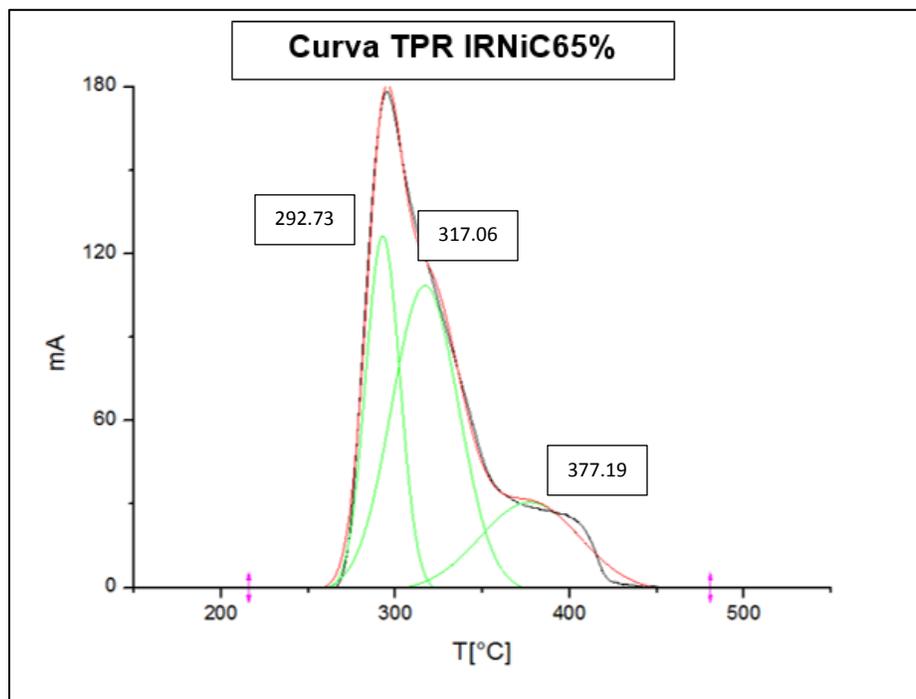


Figura 33. Curva TPR-H<sub>2</sub> para IRNiC65%

#### 6.4.2 Catalizadores por impregnación

La comparación del TPR para el catalizador ICNi10% (figura 34) con IRNiC65%, nos da un panorama general de cuál de los dos métodos utilizados es el óptimo para incorporar la fase metálica en el soporte.

El área total del catalizador ICNi10% es el doble que el área perteneciente al IRNiC65%, por lo tanto, el ICNi10% posee mayor cantidad de sitios activos a pesar de que se transfirió una cantidad inferior de nitrato de níquel comparado con la cantidad en el catalizador IRNiC65%. Además, la mayor cantidad de níquel en el ICNi10% se reduce a una temperatura de 380 °C mientras que para el IRCNiC65% su reducción de mayor cantidad de partículas metálicas se da en una temperatura de 317 °C, en otras palabras, la interacción Ni/SBA-15 es mayor en el catalizador que se preparó por impregnación.

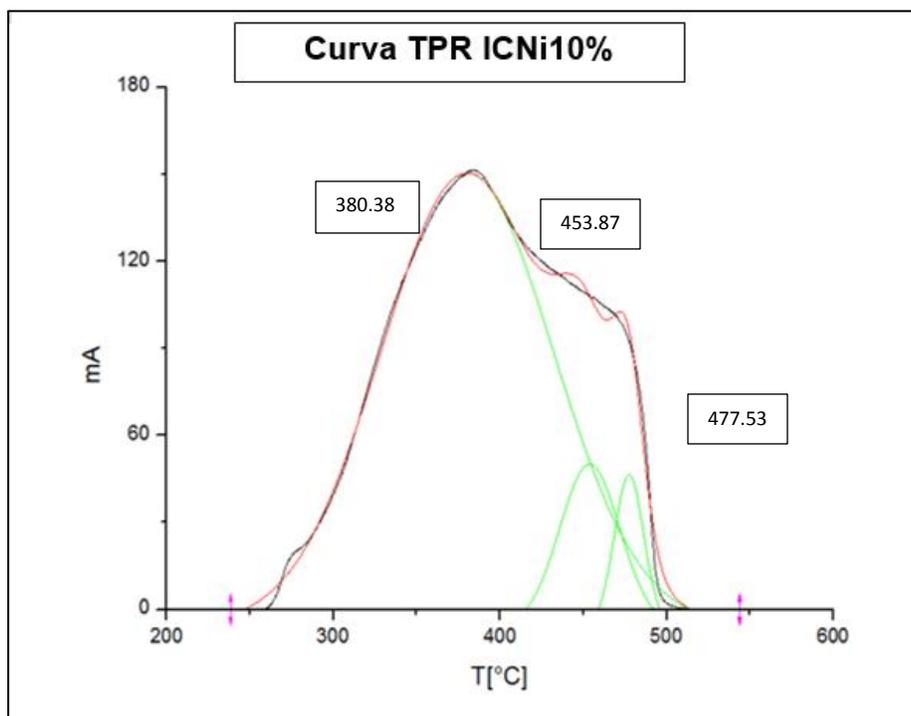


Figura 34. Curva TPR- $H_2$  para ICNi10%

Una vez que se identificó cual es el método en el cual se consigue tener una mayor cantidad de sitios metálicos surgen las siguientes preguntas:

Si la impregnación incipiente logra que el níquel penetre más en el sistema poroso de la SBA-15, ¿Y si se da un tiempo de impregnación bastante más largo? ¿Se obtendría una mejor dispersión?

Para el catalizador ILCNi10%, ver [figura 36](#), se consigue tener partículas (aunque en una proporción pequeña) que se reducen en 512 °C, por ende, la maduración larga logra la penetración de cierta cantidad de níquel mejorando la interacción con el SBA-15.

Otra cuestión es ¿es necesaria una calcinación previa?, pues la reducción directa tiene la temperatura necesaria para descomponer los nitratos.

Comparando la [figura 35](#) y [figura 36](#), se observando dos gráficas con diferentes tendencias, para el catalizador ILCNi10% la mayor cantidad de níquel se reduce a una temperatura aproximada de 320 °C y mientras que para el ILSCNi10% en el intervalo de 441-481 °C.

La oxidación reduce la interacción del níquel con el soporte, en primera instancia por el tamaño del cluster de NiO que no permite su transferencia en los poros del soporte y la baja interacción del óxido a comparación de la especie Ni<sup>2+</sup> (que proviene de la sal precursora) con el SBA-15.

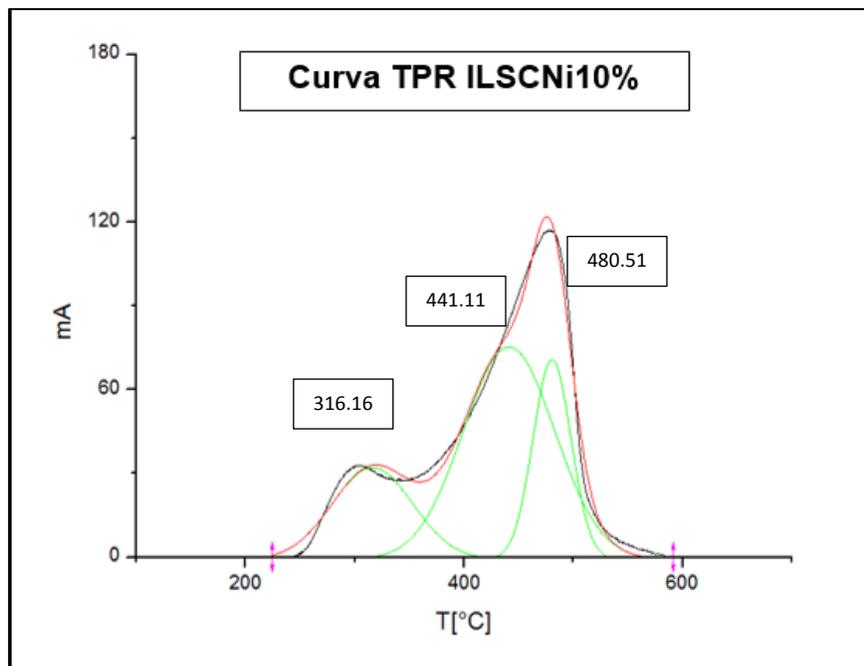


Figura 35. Curva TPR-H<sub>2</sub> para ILSCNi10%

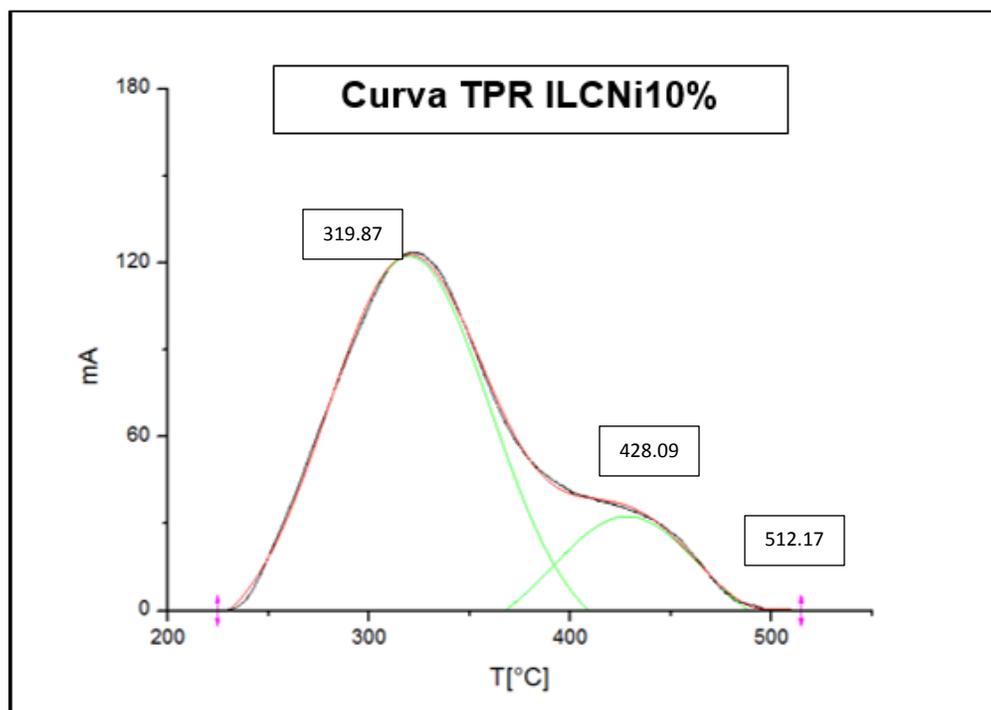


Figura 36. Curva TPR-H<sub>2</sub> para ILCNi10%

Al modificar las condiciones iniciales de los catalizadores previo a la reducción, modifica significativamente la interacción soporte fase activa.

## 6.5 Actividad Catalítica

### 6.5.1 Catalizadores con níquel incorporado en la red

La actividad catalítica que presento el catalizador identificado como IRNi20% fue nula en el intervalo de tiempo donde fue estudiado, por lo que los catalizadores (IRNi5%, IRNi10% e IRNi15%) que se prepararon por este método con cantidades inferiores de sal de níquel tendrán una actividad irrelevante. La nula actividad es soportada por el estudio del TPR (figura 31), donde se observa que la cantidad disponible de fase activa es mínima para llevar a cabo la reacción con una velocidad apreciable.

El catalizador IRSCNi65% presenta actividad catalítica, en la figura 37 se presentan los siguientes perfiles de rendimiento para cada una de las especies químicas de interés, además en la tabla 12 se dan los valores de los coeficientes cinéticos encontrados en el ajuste, es necesario recordar el esquema de reacción simplificado presentado en la introducción para este trabajo experimental, ver figura 18, para identificar cada constante y en que reacción interviene.

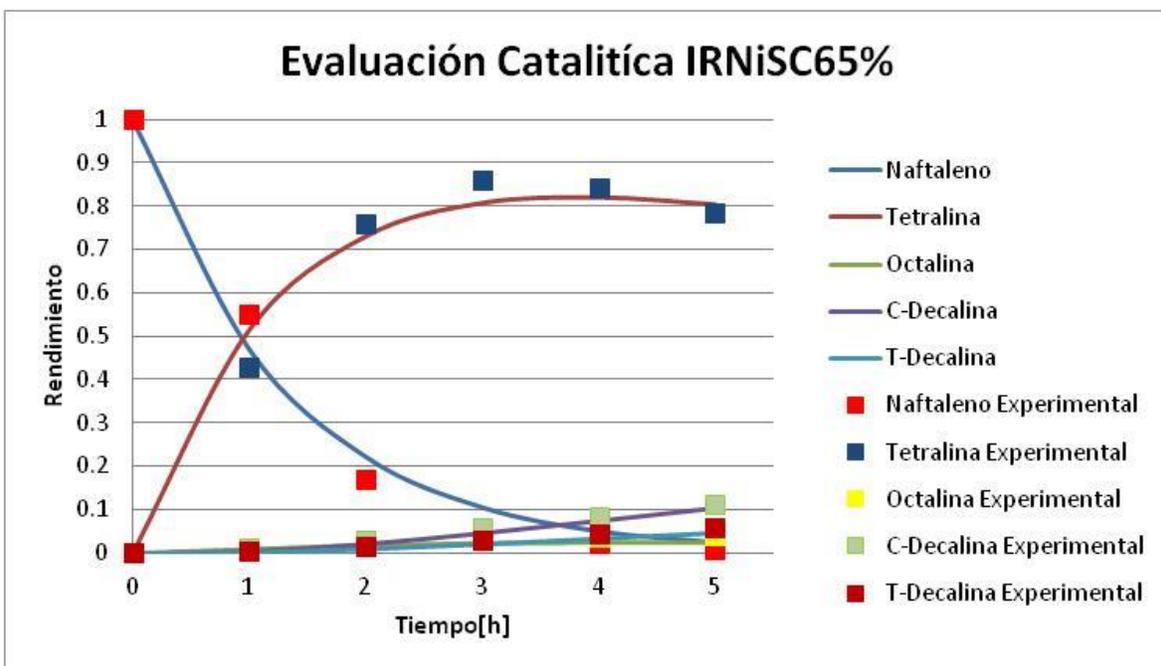


Figura 37. Curvas de rendimientos para la evaluación catalítica del catalizador IRSC65%

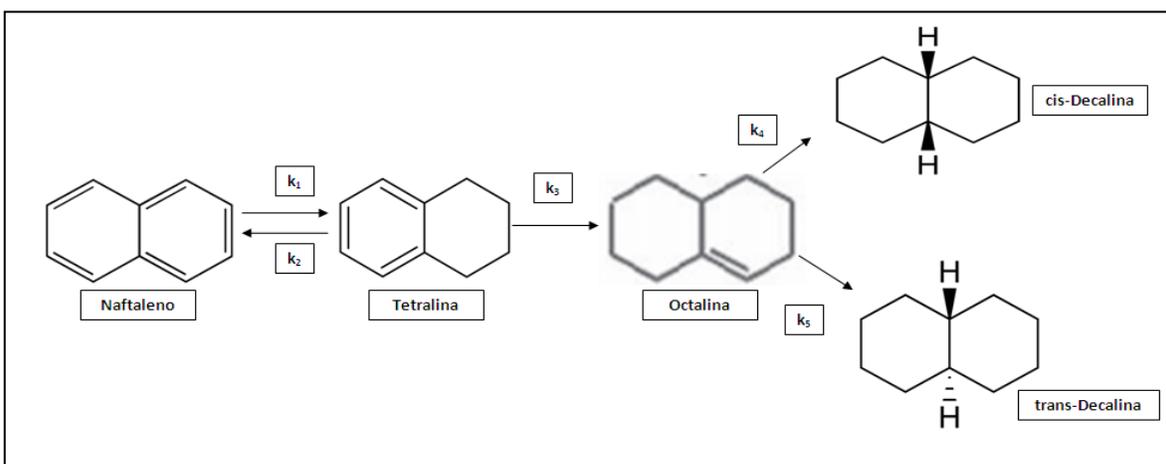


Figura 18. Esquema de reacción simplificado de la hidrogenación del naftaleno

Tabla 12. Coeficientes cinéticos para la reacción con IRSCNi65%

Coeficientes Cinéticos [ $\text{h}^{-1}\text{kg}_{\text{Ni}}^{-1}$ ]	
$k_1$	$2.31 \times 10^4$
$k_2$	0.00
$k_3$	$1.54 \times 10^3$
$k_4$	$2.78 \times 10^4$
$k_5$	$1.69 \times 10^4$

Para este catalizador, IRSC65%, se resalta lo siguiente:

- Durante la evaluación catalítica, se valida esquema de reacción propuesto.
- La reacción reversible de tetralina a naftaleno, no se presenta en esta evaluación ( $k_2=0$ ).
- El rendimiento del intermediario tetralina es del 80%, por lo tanto, la formación de los productos deseados (cis-trans decalina) es baja.

### 6.5.2 Catalizadores por impregnación

En la [figura 38](#) muestra el comportamiento del catalizador ICNi10% incluyendo en la [tabla 13](#) los valores de los coeficientes cinéticos obtenidos.

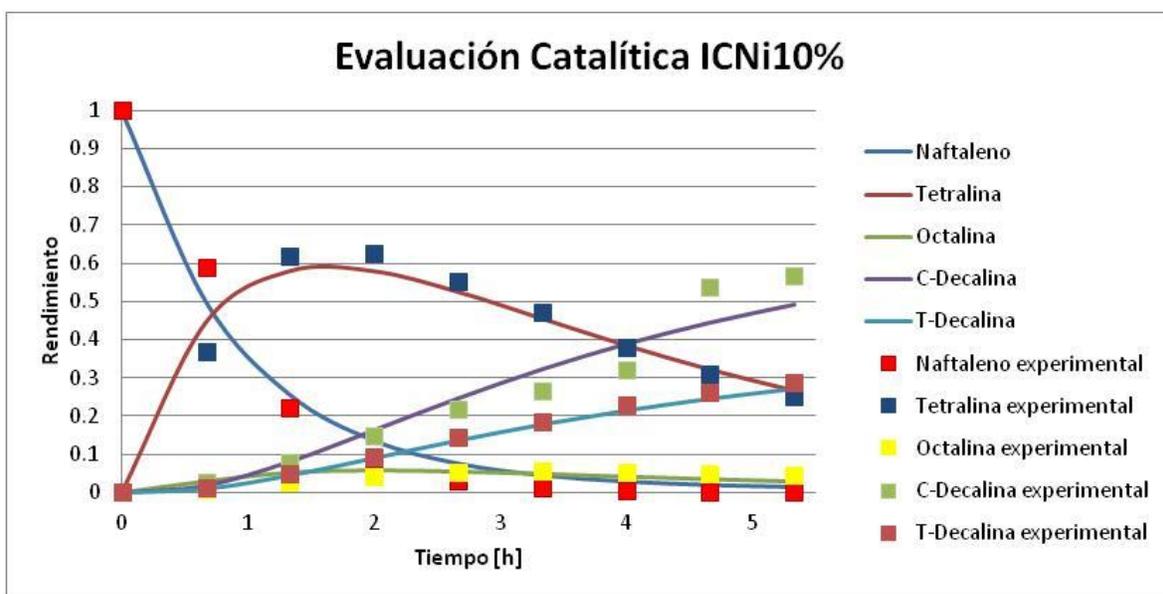


Figura 38. Curvas de rendimientos para la evaluación catalítica del catalizador ICNi10%

Tabla 13. Coeficientes cinéticos para la reacción con ICNi10%

Coeficientes Cinéticos [ $\text{h}^{-1}\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$ ]	
$k_1$	$2.10 \times 10^5$
$k_2$	$6.00 \times 10^3$
$k_3$	$6.80 \times 10^4$
$k_4$	$4.32 \times 10^5$
$k_5$	$2.38 \times 10^5$

Este catalizador compite y supera al IRSCNi65% (el rendimiento de la cis-trans decalina es 5 veces mayor) aunque la cantidad de material es inferior (1:6.5).

En las [figuras 39 y 40](#), se comparan como evoluciono la hidrogenación del naftaleno para los catalizadores ILCNi10% y ILSCNi10% para evidenciar si es necesario realizar el proceso de calcinación.

Al contrastar ambos perfiles, se puede observar el efecto de la calcinación previa que se le da al catalizador ILCNi10%, este presenta un menor rendimiento en la producción de la decalina.

Existen dos posibilidades para explicar la alta actividad: a) Fases activas distintas y b) Una mayor dispersión.

Los catalizadores ILSCNi10% y ILCNi10% provienen del mismo lote, la única diferencia es que después del secado la muestra se dividió en dos partes, una se calcino antes de su reducción y la otra no. La reducción de ambas muestras se realizó en el mismo equipo y con el mismo gas por lo que se descarta que se forme otra fase y por lo tanto la mayor actividad es causada por una mejor dispersión.

Al tener una menor dispersión en ILCNi10%, la disponibilidad de sitios activos para la formación de los isómeros de la decalina es poca, debido a que algunos de estos se mantienen bloqueados por la adsorción de tetralina.

Otras evidencias que respaldan la mayor actividad son los cambios que presentan los coeficientes cinéticos de ambos catalizadores (ver [tabla 14 y 15](#)):

\* $k_2$  es cero en ILSCNi10% mientras que la  $k_2$  en ILCNi10% es mayor a cero, esto sugiere que la reacción de la formación de la tetralina es reversible en ILCNi10%, esta reversibilidad se considera parásita debido a que disminuye la cantidad de sitios activos para la producción de los isómeros de la decalina.

\* $k_4$  es 10 veces mayor en ILSCNi10%, por lo tanto, la formación octalina es un paso rápido (intermediario) de reacción entre la tetralina y las decalinas que en el ILCNi10%.

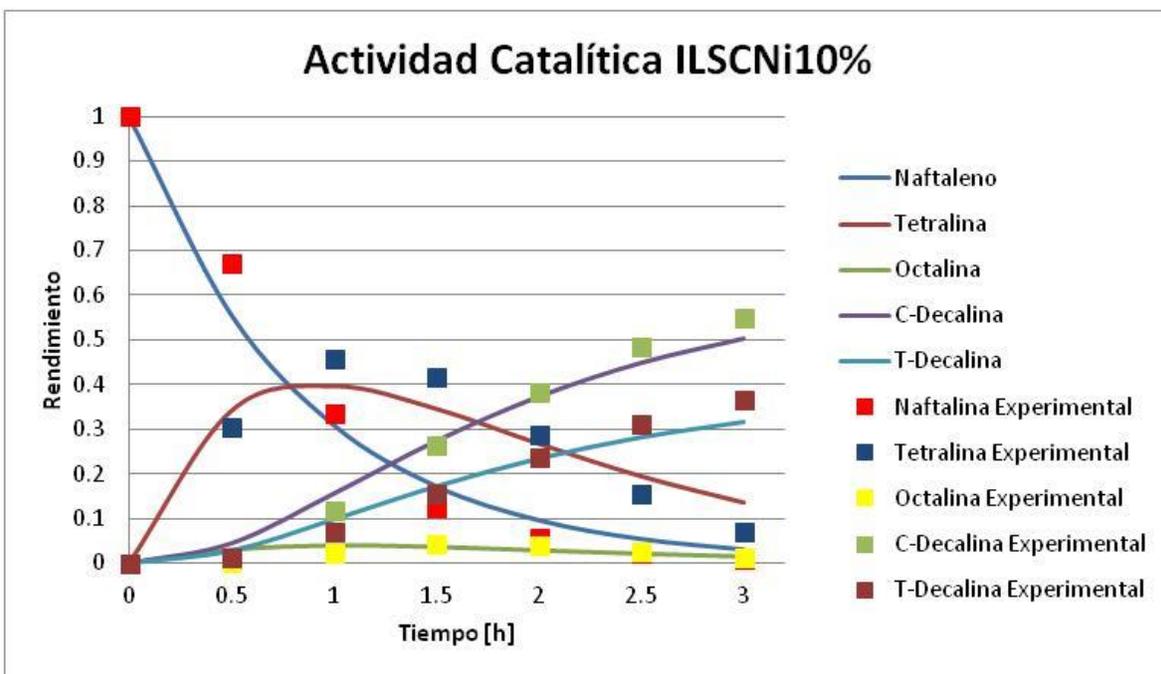


Figura 39. Curvas de rendimientos para la evaluación catalítica del catalizador ILSCNi10%

Tabla 14. Coeficientes cinéticos para la reacción con ILSCNi10%

Coeficientes Cinéticos [ $\text{h}^{-1}\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$ ]	
$k_1$	$2.36 \times 10^5$
$k_2$	0.00
$k_3$	$2.00 \times 10^5$
$k_4$	$1.18 \times 10^6$
$k_5$	$7.38 \times 10^5$

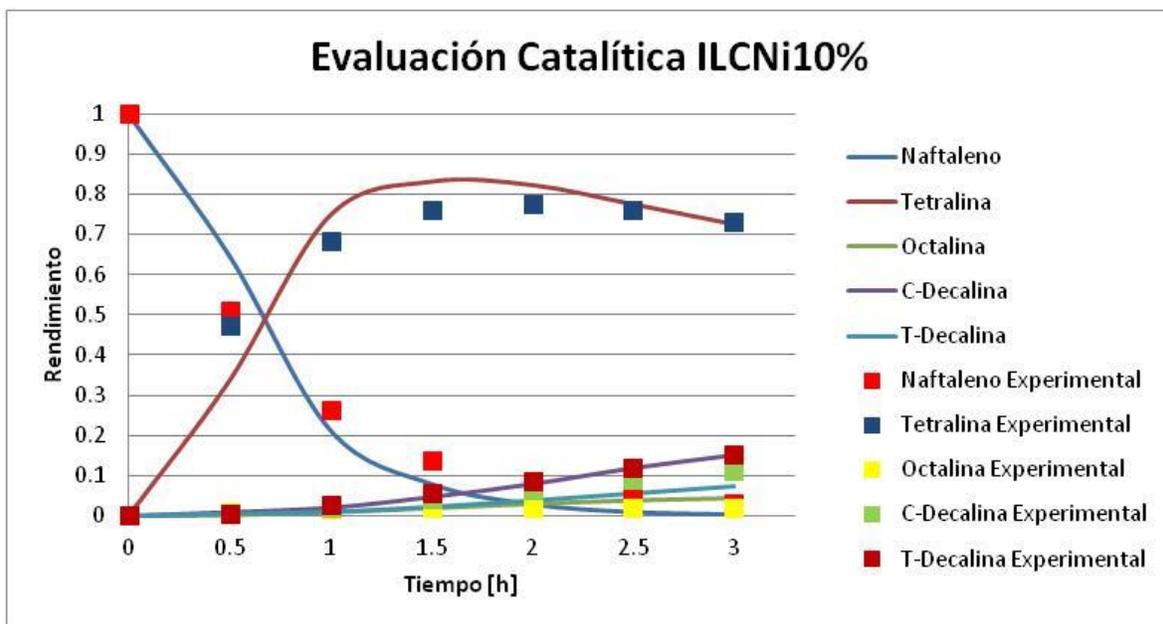


Figura 40. Curvas de rendimientos para la evaluación catalítica del catalizador ILCNi10%

Tabla 15. Coeficientes cinéticos para la reacción con ILCNi10%

Coeficientes Cinéticos [ $\text{h}^{-1}\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$ ]	
$k_1$	$2.72 \times 10^5$
$k_2$	$4.00 \times 10^3$
$k_3$	$3.00 \times 10^4$
$k_4$	$4.50 \times 10^5$
$k_5$	$6.12 \times 10^5$

Para finalizar con esta sección se mostrará la relación de rendimientos entre los productos para cada catalizador evaluados que presentaron actividad catalítica, ver [tabla 16](#).

Tabla 16. Relaciones entre productos de la reacción de hidrogenación del naftaleno

Catalizador	Cis-Decalina/Tetralina	Trans-Decalina/Tetralina	Cis-Decalina/Trans-Decalina
IRSCNi65%	0.063	0.038	1.667
ICNi10%	0.500	0.320	1.563
ILSCNi10%	6.750	4.750	1.421
ILCNi10%	0.225	0.141	1.600

Con los resultados anteriores se puede concluir que:

\*Desde el punto de vista de evaluación catalítica, todos los catalizadores cumplen con la función de hidrogenar los dobles enlaces de la molécula del naftaleno.

\*El ILSCNi10% tiene el mayor rendimiento en la formación de los isómeros de la decalina con relación a la tetralina.

\*El IRSCNi65% tiene el menor rendimiento en la formación de isómeros de la decalina, pero tiene la mayor selectividad en la formación de cis-decalina.

### Resumen de Resultados

Los siguientes esquemas son “ayudas visuales” para visualizar de una manera general los resultados obtenidos en los diferentes catalizadores sintetizados.

En la [figura 41](#), representa al catalizador donde la sal precursora se incorporó durante la síntesis de la SBA-15, IRSC65%, del cual se puede mencionar los siguientes aspectos a considerar:

- Quando se intenta integrar el níquel desde la formación de la SBA 15, este exceso de material no modifica la estructura ordenada de la SBA.
- La mayoría del níquel no interacciona con el soporte y el que se ancla, no se alcanza a dispersar sobre este.
- Por lo anterior, la actividad catalítica es baja comparada con los catalizadores preparados por impregnación.

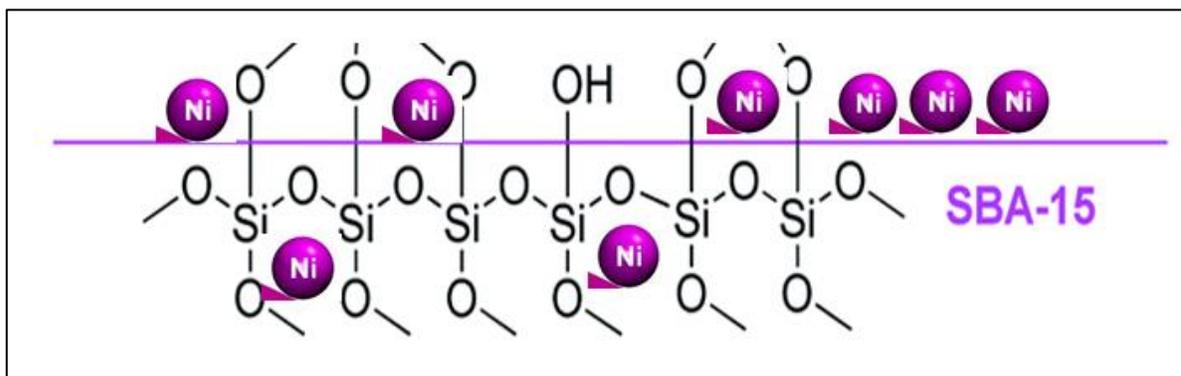
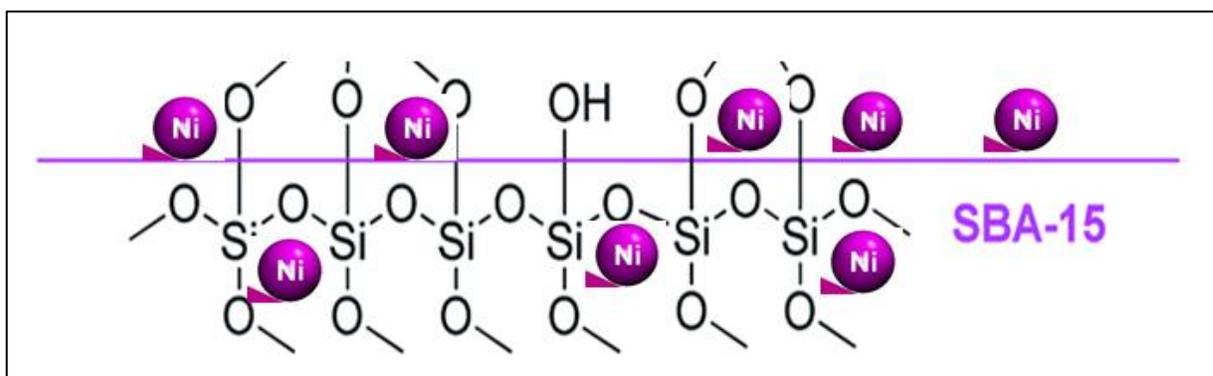


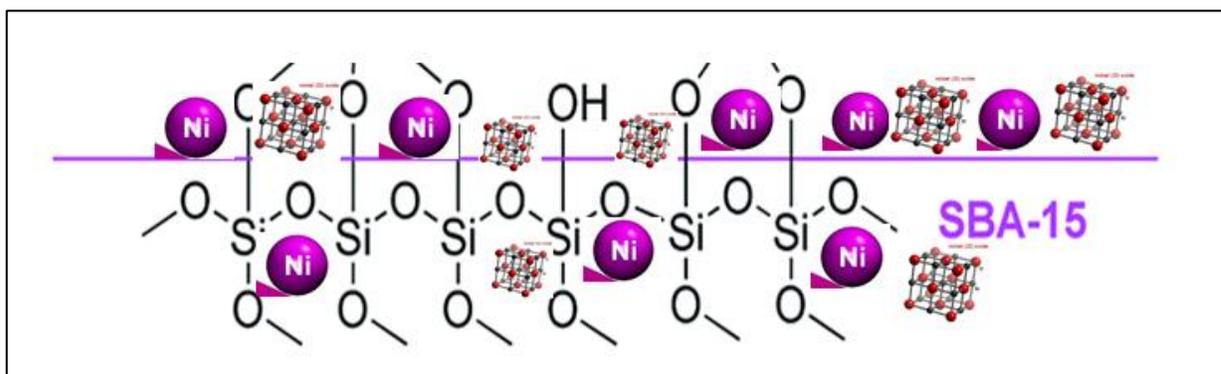
Figura 41. Representación gráfica del IRSC65%

Una de las variables estudiadas del proceso de síntesis de los catalizadores por impregnación fue el tiempo de maduración. Al aumentar el tiempo de maduración en el humidificador, permitió que las partículas metálicas se transportaran con mayor facilidad sobre la estructura del soporte (ver [figura 42](#)), por lo que al aumentar el número de sitios disponibles el rendimiento de la reacción de hidrogenación de tetralina a los isómeros de la decalina aumento comparándolo con el catalizador que se maduró con un intervalo menor de tiempo.



**Figura 42.** Representación gráfica del níquel en la superficie-estructura del SBA-15 por impregnación con maduración larga

El efecto de la calcinación que se le dieron a algunos catalizadores se puede representar en la [figura 43](#).



**Figura 43.** Representación gráfica del efecto de la calcinación previa

Las estructuras cristalinas en la figura anterior representan la formación del óxido de níquel (estequimétrico y no estequimétrico) que se forman durante la calcinación, estas partículas tienen mayor tamaño que las partículas de  $\text{Ni}^{2+}$ , por lo que la dispersión es menor y esto justifica la disminución en la actividad que presentan los catalizadores con previa oxidación.



## 7. Conclusiones

- El método donde se busca tener el níquel (como fase activa) en la estructura del SBA-15, (estructuralmente y catalíticamente), donde la cantidad teórica de níquel es alta (IRNi65%).
- El catalizador por impregnación con maduración corta (ICNi10%) muestra una actividad catalítica superior que el catalizador IRNi65%, por lo que se descarta que el método del níquel incorporado en la red como el más adecuado para investigaciones posteriores.
- Por último, se concluye que el efecto de la calcinación previa a la reducción impacta en la disminución en la actividad catalítica de los catalizadores por impregnación, esto lo revelo los catalizadores ILCNi10% e ILSCNi10%.

## Apéndice A. “Cálculo de la cantidad de nitrato de níquel hexahidratado usado en la preparación de catalizadores”

Se presentan los cálculos para determinar la cantidad necesaria de nitrato de níquel hexahidratado para obtener una SBA la relación al 5% (con la suposición de que todo el níquel en solución quedara en la red.

$$16.5 \text{ g de TEOS} \left[ \frac{1 \text{ mol de TEOS}}{208.33 \text{ g de TEOS}} \right] = 0.0792 \text{ mol de TEOS}$$

Considerando que 1 mol de TEOS produce 1 mol de  $\text{Si}^{4+}$ ”

$$0.0792 \text{ mol de TEOS} \left[ \frac{1 \text{ mol de Si}^{4+}}{1 \text{ mol de TEOS}} \right] = 0.0792 \text{ mol de Si}^{4+}$$

$$0.0792 \text{ mol de Si}^{4+} \left[ \frac{28 \text{ g de Si}^{4+}}{1 \text{ mol de Si}^{4+}} \right] = 2.22 \text{ g de Si}^{4+}$$

Ahora buscamos cumplir que  $\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Ni}^{2+} + \text{Si}^{4+}} = 0.05$  entonces despejamos para obtener la masa de  $\text{Ni}^{2+}$  de la expresión.

$$\text{Ni}^{2+} = 0.05(2.22) + 0.05(\text{Ni}^{2+})$$

$$0.95\text{Ni}^{2+} = 0.111$$

$$\text{Ni}^{2+} = \frac{0.111}{0.95} = 0.117 \text{ g Ni}^{2+}$$

Como se sabe, la fuente de  $\text{Ni}^{2+}$  es el nitrato de níquel hexahidratado, por lo tanto, se calcula la cantidad de sal a utilizar.

$$0.117 \text{ g Ni}^{2+} \left[ \frac{1 \text{ mol de Ni}^{2+}}{58.7 \text{ g de Ni}^{2+}} \right] = 1.993 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}^{2+}$$

“Si 1 mol de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  produce 1 mol de  $\text{Ni}^{2+}$ ”

$$1.933 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}^{2+} \left[ \frac{1 \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}^{2+}} \right] = 1.933 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$1.933 \times 10^{-3} \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \left[ \frac{290.81 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.56 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

## Apéndice B. Cálculo rendimiento de los diferentes productos de la reacción de hidrogenación de naftaleno.

Por definición de rendimiento, este se calcula de la siguiente manera:

$$\varphi_{\frac{B}{A}} = \frac{\text{moles de producto B}}{\text{moles de reactivo A}}$$

En nuestro caso, por ejemplo:

$$\varphi_{\frac{\text{tetralina}}{\text{naftaleno}}} = \frac{\text{área de tetralina}}{\text{área de naftaleno}}$$

Como ejemplo de procesamiento de datos muestran a continuación los datos de áreas de las especies químicas presentes en la reacción de hidrogenación del naftaleno usando el ICNi10% (ver [tabla 16](#)):

**Tabla 17.** Áreas representativas de las especies químicas presentes en la reacción de hidrogenación naftaleno usando el catalizador ICNi10%

Tiempo [h]	Naftaleno [N]	Tetralina [T]	Octalina [O]	Cis-decalina [CD]	Trans-decalina [TD]
0.00	66078.50	0.00	0.00	0.00	0.00
0.67	59659.40	37104.50	839.29	2052.16	1314.08
1.33	15767.50	43658.10	1976.94	5562.66	3563.46
2.00	6174.97	43894.40	3075.08	10503.60	6602.61
2.67	2233.86	38693.60	3774.20	15447.90	10061.90
3.33	938.60	32396.50	3897.75	18948.50	12624.30
4.00	375.65	25747.30	3720.17	22640.60	15460.60
4.67	224.26	31047.30	5128.61	37922.20	26284.10
5.33	100.68	24586.00	4438.20	40208.10	28272.80

Posteriormente con esas áreas se calculó el rendimiento experimental para cada especie química, estos rendimientos aparecen en la [tabla 17](#).

**Tabla 18.** Rendimientos para cada especie química participante en la reacción de hidrogenación usando el catalizador ICNi10%

Tiempo [h]	$\varphi_{\frac{\text{Naftaleno}}{\text{Naftaleno}}}$	$\varphi_{\frac{\text{Tetralina}}{\text{Naftaleno}}}$	$\varphi_{\frac{\text{Octalina}}{\text{Naftaleno}}}$	$\varphi_{\frac{\text{Cis-Decalina}}{\text{Naftaleno}}}$	$\varphi_{\frac{\text{Trans-Decalina}}{\text{Naftaleno}}}$
0.00	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.67	0.5909	0.3675	0.0083	0.0311	0.0130
1.33	0.2236	0.6190	0.0280	0.0842	0.0505
2.00	0.0879	0.6248	0.0438	0.1590	0.0940
2.67	0.0318	0.5511	0.0538	0.2338	0.1433
3.33	0.0136	0.4708	0.0566	0.2868	0.1835
4.00	0.0055	0.3789	0.0548	0.3426	0.2275
4.67	0.0022	0.3086	0.0510	0.5739	0.2613
5.33	0.0010	0.2519	0.0455	0.6085	0.2897

Estos datos son alimentados al programa Scientific, donde se ajustan usando el método de los mínimos cuadrados a las ecuaciones diferenciales cinéticas, obteniendo los rendimientos calculados para las especies químicas que aparecen en la [tabla 18](#).

**Tabla 19.** Rendimientos calculados para cada especie química en la reacción de hidrogenación usando el catalizador ICNi10%

Tiempo [h]	N_Calculado	T_Calculado	O_Calculado	CD_Calculado	D_Calculado
0.00	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.67	0.5001	0.4464	0.0302	0.0185	0.0102
1.33	0.2561	0.5814	0.0532	0.0810	0.0448
2.00	0.1358	0.5808	0.0589	0.1631	0.0902
2.67	0.0756	0.5267	0.0558	0.2462	0.1361
3.33	0.0448	0.4564	0.0494	0.3220	0.1781
4.00	0.0285	0.3863	0.0423	0.3880	0.2145
4.67	0.0194	0.3227	0.0356	0.4439	0.2455
5.33	0.0140	0.2676	0.0296	0.4906	0.2713

## Apéndice C. Cálculo de los coeficientes cinéticos

Considerando una reacción de primer orden con respecto al rendimiento del naftaleno, su ecuación de rapidez y sus análisis dimensional se muestran a continuación:

$$(-R_{Naftaleno}) = k\varphi_{Naftaleno} [=] \frac{1}{kg_{cat} \cdot h}$$

Los ajustes realizados previamente, nos arrojan coeficientes cinéticos con las unidades de  $h^{-1}$ , sin embargo, para que cumpla el análisis dimensional mostrado anteriormente, se divide este coeficiente entre la cantidad de catalizador utilizado ( $5 \times 10^{-5}$  kg). Se muestra como ejemplo los datos del catalizador ICNi10%.

Tabla 13. Cálculo de coeficientes cinéticos para el catalizador ICNi10%

Coeficientes Cinéticos Ajustados [h <sup>-1</sup> ]		Coeficientes Cinéticos [h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]
k <sub>1</sub>	1.05	2.10 x 10 <sup>4</sup>
k <sub>2</sub>	0.03	6.00 x 10 <sup>2</sup>
k <sub>3</sub>	0.34	6.80 x 10 <sup>3</sup>
k <sub>4</sub>	2.16	4.32 x 10 <sup>4</sup>
k <sub>5</sub>	1.19	2.38 x 10 <sup>4</sup>

## Fuentes Consultadas

- <sup>1</sup>Departamento del Distrito Federal (1995-2000). México, D.F. Recuperado de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/proaire1995-2000/#p=1>
- <sup>2</sup> Vidal López, Estrada Flores. Morfología y composición química de las partículas emitidas por los automotores diésel en los grandes centros de población del país. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliaire/mexicon/R-0013.pdf>
- <sup>3</sup> Sanchez-Minero, Ramírez, Cuevas-García y Ríos-Castillo. Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (x): Estudio Cinético. Revista de Ingeniería Química. Vol. 9, No. 2 (2010) pág. 151-158.
- <sup>4</sup>Leiva y Nuncio, Rodríguez Martínez. El Diesel. Disponible en la web: <http://www.ref.pemex.com/octana/24DIESEL.html>
- <sup>5</sup>Cortes-Romero, C. M. (2006). PhD Thesis. Kinetics of naphthalene hydrogenation over a sulfided NiMo/ alumina catalyst.
- <sup>6</sup>Che M. y Bennett C.O., "Advances in Catalyst", Review 36, (1989) 55 pág.
- <sup>7</sup>Polanyi M. y Horiuti I., Trans. Faraday Soc., 30, (1934) 1164 pág.
- <sup>8</sup>Duncanson L. y Chatt J., J. Chem. Soc., (1953) 2939 pág.
- <sup>9</sup>Infantes, Mérida J., Rodríguez E., Fierro G., Jiménez A., Applied Catalysis B: Environmental 73, 207, 180-192 pág.
- <sup>10</sup>Dokjampa S., Rirksomboon T., Osuwan S., Jongpatiwut S., Resasco D., "Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts", Catalysis Today 123 (2007) pág. 218-223.
- <sup>11</sup>Pawelec B., La Parola V., Navarro R. M., Murcia S., Fierro J., Applied Catalysis A: General 283, 2005, 165-175 pág.
- <sup>12</sup> Domínguez-Crespo, M.A., Arce-Estrada, E.M., Torres-Huerta, A.M., Díaz-García, L. y Cortez de la Paz, M.T., Support effects on hydrotreating activity of NiMo catalysts, Materials Characterization, 58, 864–873 pág. (2007)
- <sup>13</sup>Pinzón M., Centeno A., Giraldo S., Applied Catalysis A: General 302, 2006, 118-126 pág.
- <sup>14</sup>Albertazzi S., Baraldini I., Busca G., Finocchino E., Lenarda M., Storaro L., Talon A., Vaccari A., Applied Clay Science 29, 2005, 224-234 pág.
- <sup>15</sup>Ito K., Tomino T., Ohshima M., Kurokawa H., Sugiyama K., Miura H., Applied Catalysis A: General 249, 2003, 19-26 pág.
- <sup>16</sup>Costos disponibles en <https://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/>

- 
- <sup>17</sup>Cuevas García Rogelio, Conceptos básicos de catálisis heterogénea. Disponible en la web en:[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea\\_10353.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/conceptosbasicoscatalisisheterogenea_10353.pdf)
- <sup>18</sup>Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials", Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990), 988 pág.
- <sup>19</sup>Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". Nature 359 (1992), 710-712 pág.
- <sup>20</sup>Galo J., Soler-Illia A., Sanchez C., Lebeau S., Patarin J., "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures". Chem. Rev. 11 (2002), 1961-1968 pág.
- <sup>21</sup>Zhao D., Hou Q., Feng J., Chmelka F. y Stucky G. (1998). "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures". Journal of the American Chemical Society 120, 6024-6036 pág.
- <sup>22</sup>Kruk M., Jaroniec M., Ko H., Ryoo R., "Characterization of the porous structure of SBA-15". Chem. Mater. 12 (2000), 1961-1968 pág.
- <sup>23</sup>Peter Munnik, Petra E. de Jongh y Krijn P. de Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts", American Chemical Society (1995)
- <sup>24</sup>Wang, Noguchi, Takahashi y Ohtsuka, "Synthesis of SBA-15 with pore sizes and utilization as supports of high loading of cobalt catalyst", Catalysis Today 68, 2001.
- <sup>25</sup>Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. and Teller E., J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).
- <sup>26</sup>Arellano N., Pérez J., Sazo V., Urbina C., y López C., "Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela", Ciencia 16(2), 2008, 226-233 pág.
- <sup>27</sup>Nallathambi, Ramachandran, Palanivelu "Effect of silica and BTCA on physical properties of cotton fabrics". Materials Research. Vol.14, 2011 35-36 pág.
- <sup>28</sup>Azimov F., Markova I., Stefanova V., Sharipov Kh., "Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalyst", Journal of the University Technology and Metallurgy, 47, 3, 2012, 333-340 pág.