



# **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**“Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Fe y Cr soportados sobre SBA-15 para su posible aplicación en la descomposición de H<sub>2</sub>S”**

**Tesis**

que para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

en la especialidad de

**FISICOQUÍMICA**

presenta:

**M.C. Mayra Sánchez Cruz**

Director de tesis:

**Dra. María Ana Pérez Cruz**

Codirector:

**Dra. María Verónica del Rosario Hernández Huesca**

**Puebla, Puebla**

**Mayo, 2022.**



**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Griselda Corro Hernández, Dr. Geolar Fetter, Dra. Diana Vargas Hernández, Dr. Leandro García González y la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Fe y Cr soportados sobre SBA-15 para su posible aplicación en la descomposición de  $H_2S$ ", que presenta la alumna M.C. Mayra Sánchez Cruz para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los dos días del mes de julio del año dos mil veintiuno.

**ATENTAMENTE**

Dra. María Griselda Corro Hernández

Dr. Geolar Fetter

Dra. Diana Vargas Hernández

Dr. Leandro García González

Dra. Lidia Esmeralda García Díaz

## DEDICATORIAS

A mi esposo *Carlos Demetrio Hernández Jiménez* por todo tu apoyo incondicional y cariño.

A mi hijo *Joshua Hernández Sánchez*, eres el motor de mi vida.

A mis padres *Mario Sebastián Sánchez Juárez* y *Fabiola Cruz Mejía*, por su apoyo incondicional en todo momento y a mis hermanos: *Germán, Lupita, Karla* y *Herlinda* espero que sigamos siempre unidos, gracias por todo.

En memoria de mi querido sobrino *Yael Sánchez Castillo*, siempre estarás en mi corazón

## AGRADECIMIENTOS

A la *Dra. María Ana Pérez Cruz* y *Dra. Ma. Verónica del Rosario Hernández Huesca* por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo así como por su implicación, dedicación y apoyo.

A la *comisión revisora: Dra. Griselda Corro Hernández, Dr. Geolar Fetter, Dra. Diana Vargas Hernández, Dr. Leandro García González, Dra. Lidia Esmeralda García Díaz*, por la revisión de este trabajo y por sus sugerencias.

A mis compañeros de Laboratorio de Adsorción y Catálisis: *Ayesha Margarita Courrech Arias, Eric Aguilar García, Antonio Benavides Paredes, Lupita Dionicio y Elizabeth Álvarez Martínez* por su compañerismo y amistad.

A todos mis *amigos* que me han acompañado a lo largo de mi vida.

Al *Laboratorio de Adsorción y Catálisis* del Posgrado de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado (No. de registro No. 257187). A *Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado* (VIEP) por el proyecto 00241.

<b>ÍNDICE</b>	
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>HIPÓTESIS</b> .....	3
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	4
I.1 Hidrógeno.....	4
I.1.2 Propiedades del hidrógeno .....	4
I.1.3 Economía del hidrógeno .....	4
I.1.4 Aplicaciones del hidrógeno.....	7
I.1.5 Producción de hidrógeno .....	8
I.2 Sulfuro de hidrógeno.....	13
I.3. Materiales porosos .....	24
I.3.1 Materiales mesoporosos.....	25
I.3.2 Material Mesoestructurado tipo SBA-15 .....	25
I.3.3 Síntesis de SBA-15 .....	27
I.3.3.1 Surfactante .....	27
I.3.3.2 Precursor de silicio.....	28
I.3.3.3 pH y temperatura.....	28
I.3.3.4 Calcinación .....	28
I.3.3.5 Mecanismo de formación de la SBA-15 .....	29
I.4 Absorción de H <sub>2</sub> S .....	30
I.4.1 Métodos para eliminar el H <sub>2</sub> S .....	31
I.4.2 Reacciones Químicas en Absorbentes de H <sub>2</sub> S.....	32
<b>OBJETIVOS</b> .....	35
General.....	35
Específicos.....	35
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</b> .....	36
II.1 Reactivos.....	36
II.2 Síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.....	37
II.3 Preparación de catalizadores.....	38
II.4 Caracterización .....	39

II.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	39
II.4.2 Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K .....	40
II.4.3 Espectroscopia de absorción atómica (AA).....	40
II.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y Microscopia electrónica de transmisión por barrido (STEM) .....	40
II.4.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	41
II.4.6 Espectroscopia Ultravioleta Visible (reflectancia difusa) .....	41
II.4.7. Reducción térmica programada de H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ).....	41
II.4.8 Actividad catalítica de la conversión de 2-propanol .....	42
II.5 Diseño y construcción del sistema catalítico para la descomposición del H <sub>2</sub> S. ....	44
II.5.1 Producción de H <sub>2</sub> S y pruebas para elegir el de tren de absorbedores.....	44
II.5.2 Diseño del sistema catalítico para la descomposición de H <sub>2</sub> S.....	45
II.5.3 Reacción catalítica para la descomposición del H <sub>2</sub> S.....	46
II.5.3.1 Análisis cinético de la descomposición del H <sub>2</sub> S.....	48
<b>CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	50
III.1. Caracterización de los catalizadores de cromo soportados en SBA-15 (xCrSBA-15).....	50
III.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	51
III.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM) .....	52
III.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) .....	53
III.1.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	54
III.1.5. Fisisorción de Nitrógeno .....	57
III.1.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) .....	59
III.1.7. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) .....	60
III.1.8. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa.....	61
III.1.9. Determinación de la actividad catalítica con la conversión de 2-propanol.....	63
III.1.9.1. Espectroscopia UV-Visible de los materiales CrSBA-15 después de la reacción de conversión de 2-propanol. ....	67
III.2. Caracterización de materiales de hierro soportados en SBA-15 (xFeSBA-15). ....	71
III.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	71
III.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM) .....	72
III.2.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) .....	73
III.2.4. Espectroscopia de Absorción Atómica .....	74

III.2.5. Difracción de rayos X .....	74
III.2.6. Fisisorción de Nitrógeno .....	76
III.2.7. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	78
III.2.8. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H <sub>2</sub> -TPR) .....	79
III.2.9. Espectroscopia Ultravioleta Visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	81
III.2.10. Determinación de la actividad catalítica con la conversión de 2-propanol.....	83
III.3 Diseño y construcción del sistema catalítico para la descomposición del H <sub>2</sub> S .....	89
III.3.1 Pruebas para determinar el tren de absorbedores. ....	89
III.4. Reacción catalítica para la descomposición del H <sub>2</sub> S .....	91
III.4.1 Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos MCrSBA-15 .....	91
III.4.1.1 Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos M2CrSBA-15 a temperatura ambiente. ....	95
III.4.1.2 Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos MxCrSBA-15 a altas temperaturas. ....	96
III.4.2 Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos M2FeBA-15 .....	97
III.4.2.1 Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos MxFeSBA-15 .....	100
III.4.2.2 Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos MxFeSBA-15 a altas temperaturas. ....	101
III.4.3 Cinética de la descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores reducidos MxCrSBA-15 y MxFeSBA-15 .....	102
III.4.4 Caracterización de catalizadores UM5CrSBA-15 y UM2FeSBA-15 usados después de la descomposición de H <sub>2</sub> S .....	109
III.4.4.1 Espectroscopia FT-IR de los materiales usados después de la reacción catalítica de descomposición de H <sub>2</sub> S. ....	109
III.4.4.2 Microscopia energía dispersa de rayos X (EDX) de los materiales M5CrSBA-15 y UM5CrSBA-15 .....	111
III.4.4.3 Microscopia Electrónica de barrido (SEM-EDX) de los materiales M2FeSBA-15 y UM2FeSBA-15 .....	113
<b>CONCLUSIONES</b> .....	115
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	119

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura I.1.</b> Esquema de la economía del hidrógeno .....	5
<b>Figura I.2.</b> Consumo global del hidrógeno en la industria.....	7
<b>Figura I.3.</b> Origen del hidrógeno producido en la actualidad.....	8
<b>Figura I.4.</b> Representación de la estructura hexagonal con estructura p6mm de la SBA-15 .....	26
<b>Figura I.5.</b> Representación esquemática de los canales meso-microporosos en la estructura del tipo SBA-15.....	26
<b>Figura I.6.</b> Fórmula de surfactante Pluronic P 123 .....	27
<b>Figura II.1.</b> Esquema de la síntesis del soporte.....	38
<b>Figura II.2.</b> Procedimiento de síntesis de catalizadores.....	39
<b>Figura II.3.</b> Diagrama del sistema catalítico de la conversión de 2-propanol.....	44
<b>Figura II.4.</b> Diagrama del sistema catalítico de la descomposición de H <sub>2</sub> S.....	46
<b>Figura III.1.</b> Catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 sintetizados. ....	51
<b>Figura III.2.</b> Micrografías SEM de la (a) SBA-15 y los catalizadores (b) 2CrSBA-15, (c) 5CrSBA-15 y (d) 10CrSBA-15. ....	52
<b>Figura III.3.</b> Micrografías STEM de la (a) SBA-15y (b) 5CrSBA-15.....	53
<b>Figura III.4.</b> Espectros EDS de los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.....	53
<b>Figura III.5.</b> Difractogramas de rayos X a bajos ángulos del SBA-15 y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.....	55
<b>Figura III.6.</b> Difractogramas a altos ángulos del soporte y los catalizadores xCrSBA-15.....	56
<b>Figura III.7.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 a 77 K. ....	57
<b>Figura III.8.</b> Distribución de tamaño de poro de la SBA-15 y los catalizadores xCrSBA-15.....	59
<b>Figura III.9.</b> Espectro de FT-IR de SBA-15 y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.....	60
<b>Figura III.10.</b> Perfiles H <sub>2</sub> -TPR de los catalizadores 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.....	61
<b>Figura III.11.</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.....	62
<b>Figura III.12.</b> Conversión de 2-propanol a propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xCrSBA-15 y b) reducidos MxCrSBA-15. ....	64

<b>Figura III.13.</b> Selectividad hacia la formación de propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xCrSBA-15 y b) reducidos MxCrSBA-15.....	65
<b>Figura III.14.</b> Velocidad de reacción hacia propeno (a) y hacia acetona en materiales (b) no reducidos xCrSBA-15 y reducidos MxCrSBA-15. ....	66
<b>Figura III.15.</b> Energía de activación hacia propeno (a) y hacia acetona en materiales (b) no reducidos xCrSBA-15 y reducidos MxCrSBA-15. ....	66
<b>Figura III.16.</b> Espectros de reflectancia difusa de a) no usados xCrSBA-15, b) usados no reducidos xCrSBA-15 y c) usados reducidos MxCrSBA-15. ....	68
<b>Figura III.17.</b> Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xCrSBA-15, c) usados no reducidos xCrSBA-15 y d) usados reducidos MxCrSBA-15. ....	70
<b>Figura III.18.</b> Micrografías SEM de la SBA-15(a) y los catalizadores (b) 2FeBA-15, (c) 5FeSBA-15 y (d) 10FeSBA-15. ....	71
<b>Figura III.19.</b> Micrografías STEM de la SBA-15(a) y los catalizadores (b) 2FeBA-15, (c) 5FeSBA-15 y (d) 10FeSBA-15. ....	72
<b>Figura III.20.</b> Espectros EDS de los catalizadores 2FeBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15. ....	73
<b>Figura III.21.</b> Difractogramas a bajo ángulo del soporte y los catalizadores de Fe.....	75
<b>Figura III.22.</b> Difractogramas a altos ángulos del soporte y los catalizadores 2FeBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15.....	76
<b>Figura III.23.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> del SBA-15 y de los catalizadores de hierro catalizadores soportados en SBA-15 a 77 K.....	77
<b>Figura III.24.</b> Distribución de tamaño de poro de la SBA-15 y de los catalizadores xFeSBA-15.....	78
<b>Figura III.25.</b> Espectros IR del soporte y los catalizadores de hierro soportados en SBA-15.....	79
<b>Figura III.26.</b> Perfiles H <sub>2</sub> -TPR de hierro soportado en sílice mesoporosa en 2FeSBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15.....	81
<b>Figura III.27.</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte SBA-15 y de los catalizadores de hierro soportados (xFeSBA-15).....	82
<b>Figura III.28.</b> Conversión de 2-propanol a propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15. ....	84
<b>Figura III.29.</b> Selectividad hacia la formación de propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.....	85
<b>Figura III.30.</b> Velocidad de reacción hacia la formación de propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.....	86
<b>Figura III.31.</b> Energías de activación hacia la formación de propeno y acetona en materiales: a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.....	86

<b>Figura III.32.</b> Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xFeSBA-15, c) usados no reducidos xFeSBA-15 y d) usados reducidos MxFeSBA-15. ....	88
<b>Figura III.33.</b> Sistema para absorber H <sub>2</sub> S. ....	89
<b>Figura III.34.</b> Comparación de cambios de pH en absorbedores de Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . ....	90
<b>Figura III.35.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M2CrSBA-15 a diferentes temperaturas.....	92
<b>Figura III.36.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M5CrSBA-15 a diferentes temperaturas.....	92
<b>Figura III.37.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M10CrSBA-15 a diferentes temperaturas.....	93
<b>Figura III.38.</b> Conversión de H <sub>2</sub> en función de la temperatura en catalizadores MxCrSBA-15. ....	94
<b>Figura III.39.</b> Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en el catalizador M2CrSBA-15 a temperatura ambiente. ....	96
<b>Figura III.40.</b> Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en el catalizador MxCrSBA-15 a altas temperaturas.....	97
<b>Figura III.41.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M2FeSBA-15 a diferentes temperaturas.....	98
<b>Figura III.42.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M5FeSBA-15 a diferentes temperaturas.....	98
<b>Figura III.43.</b> Descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores M10FeSBA-15 a diferentes temperaturas.....	99
<b>Figura III.44.</b> Conversión de H <sub>2</sub> en función de la temperatura en catalizadores MxFeSBA-15. ....	100
<b>Figura III.45.</b> Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en el catalizador M2FeSBA-15 a temperatura ambiente. ....	101
<b>Figura III.46.</b> Mecanismo de descomposición de H <sub>2</sub> S en el catalizador M2FeSBA-15 a alta temperatura. ....	102
<b>Figura III.47.</b> Gráfico del ln (C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> ) contra tiempo en la reacción de descomposición de H <sub>2</sub> S en M2CrSBA-15 (a), M5CrSBA-15 (b) y M10CrSBA-15 (c).....	104
<b>Figura III.48.</b> Gráfico del ln (C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> ) versus tiempo en la reacción de descomposición de H <sub>2</sub> S en M2FeSBA-15 (a), M5FeSBA-15(b) y M10FeSBA-15 (c).....	105
<b>Figura III.49.</b> Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xFeSBA-15,c) usados MxFeSBA-15 en la descomposición de H <sub>2</sub> S.....	110
<b>Figura III.50.</b> Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xCrSBA-15,c) usados MxCrSBA-15 en la descomposición de H <sub>2</sub> S.....	111

<b>Figura III.51.</b> Mapeo elemental de O, Cr, Si (b-d) en M5CrSBA-15.....	112
<b>Figura III.52.</b> Mapeo elemental de Si, S,O, Cr (b-d) y espectro EDS de UM5CrSBA-15...	112
<b>Figura III.53.</b> Imágenes SEM de las muestras (1a, 1b) M2FeSBA-15 y (2 a y 2b) UM2FeSBA-15.....	113
<b>Figura III.54.</b> Mapeo elemental de Si, S, O, Cr (b-d) y espectro EDS de UM2FeSBA-15...	114

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla I.1.</b> Mejoras logradas mediante una economía del hidrógeno .....	6
<b>Tabla II.1.</b> Reactivos utilizados para la preparación del soporte. ....	36
<b>Tabla II.2.</b> Reactivos utilizados para la preparación de catalizadores. ....	36
<b>Tabla II.3.</b> Gases utilizados en pruebas catalíticas.....	37
<b>Tabla III.1.</b> Catalizadores evaluados para la reacción de descomposición de H <sub>2</sub> S.....	50
<b>Tabla III.2.</b> Porcentaje de carga másica de catalizadores obtenida a través de EDS.....	54
<b>Tabla III.3.</b> Propiedades estructurales de los catalizadores xCrSBA-15. ....	55
<b>Tabla III.4.</b> Propiedades estructurales de los catalizadores xCrSBA-15. ....	58
<b>Tabla III.5.</b> Porcentajes de especies de cromo en los catalizadores.....	63
<b>Tabla III.6.</b> Comparación de la energía de activación ( $E_a$ ) en los catalizadores de Cr.....	67
<b>Tabla III.7.</b> Porcentajes de especies de cromo en materiales xCrSBA-15 y MxCrSBA-15 después de la reacción de descomposición de 2-propanol. ....	69
<b>Tabla III.8.</b> Porcentaje másico de los elementos en la superficie de los catalizadores de Fe .....	74
<b>Tabla III.9.</b> Porcentajes másicos de Fe en SBA-15. ....	74
<b>Tabla III.10.</b> Propiedades estructurales de los catalizadores xFeSBA-15. ....	75
<b>Tabla III.11.</b> Propiedades estructurales de los catalizadores xFeSBA-15. ....	78
<b>Tabla III.12.</b> Porcentajes de especies de hierro en los catalizadores de Fe.....	83
<b>Tabla III.13.</b> Energía de activación en catalizadores no reducidos xFeSBA-15 y reducidos MxFeSBA-15. ....	87
<b>Tabla III.14.</b> Pruebas de saturación en absorbedores de acetato de zinc y CuSO <sub>4</sub> . ....	90
<b>Tabla III.15.</b> Pruebas de saturación en absorbedores de acetato de zinc básico y CuSO <sub>4</sub> .....	91
<b>Tabla III.16.</b> Parámetros cinéticos de la descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores MxCrSBA-15 .....	106
<b>Tabla III.17.</b> Parámetros cinéticos de la descomposición de H <sub>2</sub> S en catalizadores MxFeSBA-15 .....	107
<b>Tabla III.18.</b> Energía de activación de descomposición H <sub>2</sub> S en catalizadores MxFeSBA-15 y MxCrSBA-15. ....	108
<b>Tabla III.19.</b> Comparación de la energía de activación en la descomposición de H <sub>2</sub> S de los catalizadores de este trabajo con otros catalizadores.....	108

## RESUMEN

El hidrógeno puede ayudar a lograr un futuro energético económico, limpio y seguro. Por lo tanto, la posibilidad de descomponer  $H_2S$  en azufre e hidrógeno podría ser un proceso viable. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de hierro ( $xFeSBA-15$ ) y cromo ( $xCrSBA-15$ ) soportados sobre el material mesoporoso SBA-15. El soporte y los catalizadores se caracterizaron por diversas técnicas: difracción de rayos X (DRX), isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , espectroscopia de absorción atómica (AA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), reducción a temperatura programada (TPR) y conversión de 2-propanol. Se diseñó y construyó el sistema para llevar a cabo la conversión de 2-propanol y la descomposición catalítica de  $H_2S$ . Los resultados de caracterización realizados a los materiales demuestran se obtuvieron estructuras mesoporosas ordenadas usando el método de impregnación incipiente. El catalizador más activo en la descomposición de  $H_2S$  fue el  $M5CrSBA-15$  presentando una conversión de hidrógeno de 33 % a 800 °C. Mientras que el catalizador  $M2FeSBA-15$  presentó una conversión de  $H_2$  de 26.37 %. Los catalizadores se ajustaron a la reacción de primer orden con respecto a la descomposición de  $H_2S$ . El catalizador  $M5CrSBA-15$  presentó un valor de energía de activación ( $E_a = 25.62$  kJ/mol) menor comparado con el de todas las muestras, por lo tanto, es el catalizador más activo para la descomposición de  $H_2S$ . Se caracterizaron los catalizadores usados después del proceso catalítico ( $UM5CrSBA-15$  y  $UM2FeSBA-15$ ) por análisis FT-IR, SEM, EDS y mapeo elemental. Los resultados mostraron la presencia de azufre, lo cual confirma la formación de fases sulfuradas.

**Palabras clave:** descomposición de  $H_2S$ , catalizadores de hierro y cromo, SBA-15, hidrógeno.

## ABSTRACT

Hydrogen can help to achieve a clean, secure, and affordable energy future. Therefore, the possibility of decomposing H<sub>2</sub>S into sulfur and hydrogen could be a viable process. In this work we prepared mesoporous SBA-15 supported iron (xFeSBA-15) and chromium (xCrSBA-15) materials. The support and catalysts were characterized by X-ray diffraction (DRX), nitrogen (N<sub>2</sub>) adsorption–desorption isotherms, atomic absorption spectroscopic (AAS), scanning electron microscopic (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning transmission electron microscopy (STEM), Fourier transform IR spectroscopic (FT-IR), diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopic (UV–Vis), hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and 2-propanol conversion. Systems were designed and built to carry out the decomposition of 2-propanol and the decomposition of H<sub>2</sub>S. Characterization revealed that the materials presented a well-ordered mesoporous structure using the incipient wetness impregnation method. The M5CrSBA-15 catalyst was the best for decomposition H<sub>2</sub>S reaching a hydrogen conversion of 33% at 800 °C, whereas the M2FeSBA-15 catalyst presented conversion of 26.37%. Reaction orders by H<sub>2</sub>S decomposition were the first order. The activation energy was  $E_a = 25.62$  kJ/mol for M5CrSBA-15, this result indicated that sample was more active for decomposition H<sub>2</sub>S. The characterization of the spent catalysts (UM5CrSBA-15 and UM2FeSBA-15) were performed by FT-IR, SEM, EDS and elemental mapping analyzes. The results showed that the amount sulfur uptake on the surface of materials, created new sulfide phases.

**Keyword:** decomposition H<sub>2</sub>S, iron and chromium catalysts, SBA-15, hydrogen

## INTRODUCCIÓN

El consumo global de energía se incrementó gradualmente debido al crecimiento de la población y los estándares de estilo de vida [1]. Aproximadamente el 80% de la demanda mundial de energía se obtiene de los combustibles fósiles [2]. De acuerdo con las tasas de consumo actuales, se prevé que las reservas de carbón, petróleo y gas natural en el mundo duren aproximadamente 200, 40 y 60 años, respectivamente. Los máximos picos de producción de los combustibles fósiles y gas natural serán entre 2005-2015 y en el 2030 [3]. El uso indiscriminado de estos recursos naturales provocará su agotamiento a corto o mediano plazo.

Otro problema, es la emisión de los gases de invernadero a la atmósfera debido a la quema de los combustibles fósiles lo cual ha provocado una grave amenaza al medio ambiente y en consecuencia el cambio climático [4]. Encontrar fuentes de energía más seguras y limpias podría ser una estrategia exitosa para reducir y eliminar las emisiones de gases de efecto invernadero y satisfacer las necesidades energéticas mundiales.

El hidrógeno es una solución viable para las necesidades energéticas futuras y para disminuir los problemas de la contaminación ambiental actual. La principal ventaja del hidrógeno como combustible es que mientras se quema produce solo vapor de agua y no otros contaminantes como CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> [5]. Por lo tanto, el hidrógeno podría alcanzar el 18% de la demanda energética y reducir 6 gigatoneladas (Gt) de emisiones de CO<sub>2</sub> al año [6].

Actualmente en el mundo se producen alrededor de 500 billones por metro cúbico (bm<sup>3</sup>) de hidrógeno por año [7,8]. Existen diferentes tecnologías para producir el hidrógeno, sin embargo, la mayor parte de hidrógeno se produce de combustibles fósiles como gas natural, petróleo y carbón. La forma más económica de producir hidrógeno es el reformado de hidrocarburos, por lo tanto, es necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías químicas de producción de hidrógeno, especialmente de recursos renovables [9].

Recientemente, la disociación del sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ha sido reconocida como una fuente potencial de hidrógeno [10,11]. La recuperación de hidrógeno del sulfuro de hidrógeno es una ruta favorable para producir combustible de limpio, mientras que simultáneamente se destruye el sulfuro de hidrógeno y se descompone en sus dos valiosos componentes de hidrógeno y azufre.

Por otro lado, los materiales mesoporosos poseen algunas ventajas como son una alta dispersión de la fase catalítica debido a su gran área específica, tamaño de poro grande que permite que los centros activos sean accesibles, distribución uniforme de tamaño de poros y una alta estabilidad térmica. Estas características permiten que sean ideales como soportes catalíticos y puedan ser utilizados en diversas aplicaciones. Trabajos previos han demostrado que los catalizadores de los metales de transición hierro y cromo son prometedores en la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{S}$ .

Por lo tanto, en el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de Fe y Cr soportados sobre el material mesoporoso tipo SBA-15 para la descomposición catalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  con la finalidad de obtener hidrógeno como una alternativa energética y de esta manera contribuir a la disminución de la contaminación ambiental.

## **HIPÓTESIS**

La sílice mesoporosa del tipo SBA-15 usada como soporte de los catalizadores de Fe y Cr, aumentará la actividad catalítica de los mismos, dando como consecuencia un mayor número de centros catalíticos permitiendo optimizar el desempeño de los catalizadores en la descomposición del H<sub>2</sub>S para obtener hidrógeno.

## **CAPÍTULO I. ANTECEDENTES**

### **I.1 Hidrógeno**

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo (75% aproximadamente). En la corteza terrestre ocupa el décimo lugar en abundancia ya que se encuentra combinado con otros elementos [12].

#### **I.1.2 Propiedades del hidrógeno**

Como combustible, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico, es el más ligero de los gases y tiene una densidad de  $0.0899 \text{ kg/m}^3$  a temperatura y presión ambiente, lo que equivale a 7% de la densidad del aire. Su punto de ebullición es de  $-253 \text{ }^\circ\text{C}$  por lo que requiere de mucha energía para mantenerlo en estado líquido. El hidrógeno produce la mayor cantidad de energía por peso, pero no por volumen; su poder calorífico es de 23 kcal/mol, dos veces el del gas natural que es de 12 kcal/mol y 2.2 veces el de la gasolina, que es de 11 kcal/mol [13]. El rendimiento energético del hidrógeno es de 122 kJ/kg, aproximadamente 2.75 veces mayor que los hidrocarburos [14]. Se cree que el hidrógeno es un sustituto eficaz de la gasolina, ya que 9,5 kg de hidrógeno es suficiente para reemplazar 25 kg de gasolina [15].

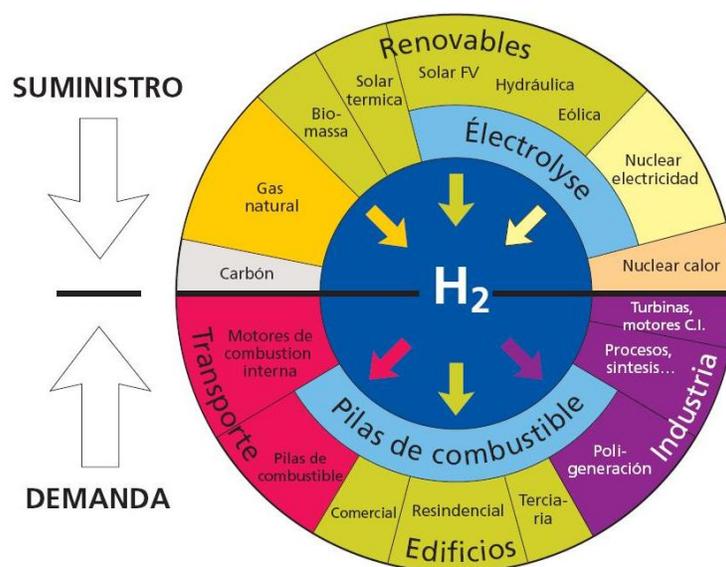
Este gas no es más peligroso que otros combustibles tradicionales [16]. Un 4.1% en volumen de hidrógeno en aire lo convierte en inflamable, mientras que el gas natural es inflamable desde los 5.3%, pero la nafta lo es desde el 1.0%. Además, la temperatura de autoignición del hidrógeno es de unos  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  mientras que para la nafta es de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ . El hidrógeno es explosivo desde un 13% en aire, valor muy superior al del gas natural (6.3%) y al de la nafta (1.1%). Además, la explosión del hidrógeno es mucho menos intensa: el hidrógeno produce  $2 \text{ kT/m}^3$ , mientras que el gas natural produce  $7 \text{ kT/m}^3$  y la nafta  $44 \text{ kT/m}^3$  [17].

#### **I.1.3 Economía del hidrógeno**

Aun cuando el concepto de “economía del hidrógeno”, fue empleado por primera vez en 1973, en un seminario en Estados Unidos [18] donde se discutía sobre las nuevas formas de

producción y distribución de energía para el año 2000; fueron varios autores, que ya sea por medio de experimentos o simples suposiciones, encontraban en el hidrógeno, una nueva y eficiente forma de producir energía.

La economía del hidrógeno significa que este gas sería utilizado para almacenar y transportar la energía producida por fuentes renovables en lugares distantes, para abastecer energía en los puntos de consumo. Por tanto, la combinación de las fuentes renovables para producir energía “limpia” y la utilización de ésta (que no se puede almacenar) para generar hidrógeno, constituyen la base de su desarrollo tecnológico. La Figura I.1 muestra un ejemplo del esquema de un sistema de suministro y consumo energético dentro de una Economía del hidrógeno [19,20]. En el semicírculo superior se presentan las principales fuentes energéticas de las que se puede extraer (combustibles fósiles, energías renovables y energía nuclear), con la indicación de algunos procedimientos; el semicírculo inferior indica los usos finales de la energía, indicando los sistemas de conversión (pilas, motores alternativos y turbinas) [21].



**Figura I.1.** Esquema de la economía del hidrógeno [22].

En la Tabla I.1, se muestran las mejoras obtenidas en una economía del hidrógeno frente a la economía del petróleo actual según Vizcaino [23].

**Tabla I.1.** Mejoras logradas mediante una economía del hidrógeno [23].

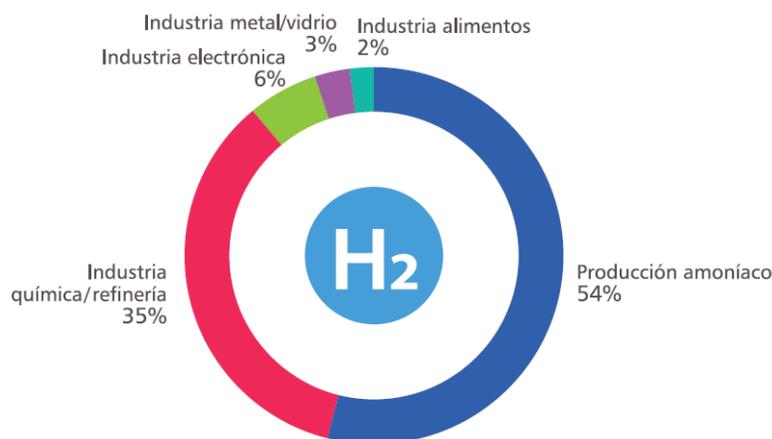
<b>Efectos Medioambientales</b>	<b>Origen del problema</b>	<b>Efectos a larga escala de una economía del hidrógeno</b>
Efecto invernadero	Emisión de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub>	Reducción del calentamiento global hasta cero en 50 años
Lluvia ácida (deterioro de edificios y metales, contaminación de lagos)	Emisión de SO <sub>2</sub> en la combustión de carbón para generar electricidad	La regeneración de electricidad a partir de H <sub>2</sub> no produce emisiones tóxicas
Deterioro de la capa de ozono (cáncer de piel)	Compuestos refrigerantes fluorohidrocarbonados	Refrigeración termoeléctrica a partir de pilas de combustible
Cáncer (pulmón, garganta)	Inhalación de gasolina y productos derivados de su combustión	La gasolina se sustituye por H <sub>2</sub>
Inhibición de la formación de plancton	Vertidos de aceite en el mar	El uso del aceite disminuirá a medida que aumenten las celdas solares de hidrógeno
Contaminación	Basura, residuos, etc.	Los residuos se pueden pirolizar con H <sub>2</sub> obteniendo CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , útiles para la síntesis.
Contaminación y almacenamiento	Residuos nucleares	Disminución del uso de la energía nuclear

El empleo de tecnologías del hidrógeno que son: gasificación, descomposición térmica, electrolisis del agua, reformado con vapor y oxidación parcial, etc., trae consigo un cambio radical en el modo que se utiliza la energía, ya que estas presentan mejores eficiencias, reducción drástica de las emisiones gases de efecto invernadero y su integración natural con

las energías renovables. Se espera que durante estos años y durante la próxima década, el hidrógeno sea un medio indispensable para mitigar el avance del cambio climático, en particular para disminuir las emisiones del sector transporte [24].

#### I.1.4 Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno se ha utilizado ampliamente en la industria (Figura I.2) con una producción mundial estimada entre 61 y 65 Millones de toneladas (Mt)/año [25], especialmente en refinerías para el procesamiento de petróleo crudo, producción de metanol y amoníaco. También se utiliza en menor medida en la industria aeroespacial, en grasas y aceites, fabricación de metales, vidrios y electrónica [26].



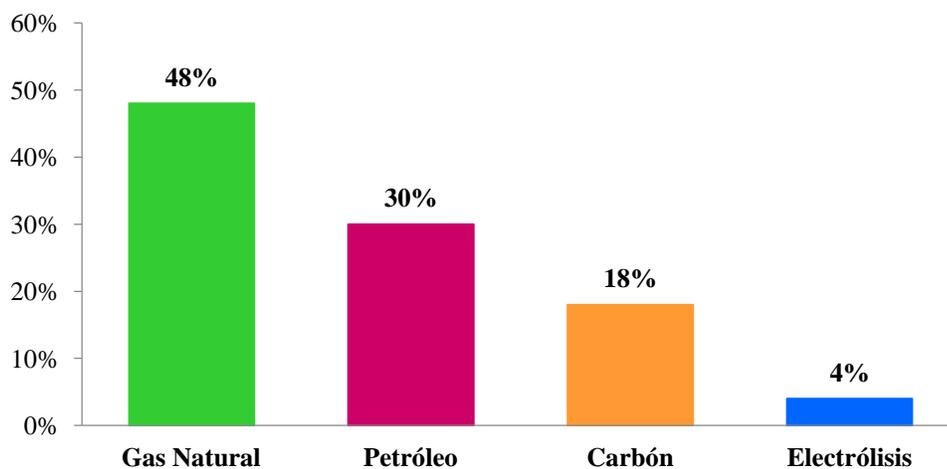
**Figura I.2.** Consumo global del hidrógeno en la industria [24].

El hidrógeno es una materia prima básica en la industria automotriz, el cual se usa para la generación de gasolina y lubricantes [27]. En la industria de fertilizantes se utiliza principalmente en la síntesis de amoníaco. En la industria alimentaria se utiliza en la hidrogenación de aceites insaturados de soya, pescado, cacahuete y coco. En la industria cosmética se emplea para hidrogenar aceites no comestibles y grasas para la fabricación de jabones. Se utiliza en la industria del vidrio para la fabricación de vidrio flotado y también en el corte de vidrio oxi-hidrogenado. El hidrógeno desempeña un papel destacado en la industria

electrónica en la producción y procesamiento de silicio. Actúa como un agente reductor en la industria metalúrgica [28].

### I.1.5 Producción de hidrógeno

El hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza para poderlo obtener es necesario llevar a cabo diversos procesos de transformación. En la actualidad (Figura I.3) el 96% de la producción mundial de H<sub>2</sub> proviene de combustibles fósiles en general, y de gas natural en particular [29,30]. La producción mundial de hidrógeno se estima en 65 Mt/año [31] y emite alrededor de 500 Mt CO<sub>2</sub> eq/año [32]. Se proyecta que esta demanda se incrementará hasta alcanzar las 200 mil toneladas al año, debido a su uso en el transporte pronosticado para el 2030 y que los principales consumidores serán Japón, China y Corea del Sur [31]



**Figura I.3.** Origen del hidrógeno producido en la actualidad [21].

Los procesos de producción de hidrógeno pueden ser clasificados dentro de 4 grandes categorías, que son:

- Biológica
- Química
- Electroquímica

- Tecnologías térmicas.

#### **1.1.5.1 Procesos Biológicos**

Uno de los procesos más conocidos, es la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante fermentación, ya sea alcohólica o de tipo anaerobia.

De igual manera, algunos organismos como las algas verdes, cianobacterias, bacterias fotosintéticas y bacterias de fermentación oscura, pueden actuar como catalizadores biológicos para producir hidrógeno a partir de agua y ciertas enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa [21]. La producción de hidrógeno por la fermentación oscura está dada por bacterias anaeróbicas que crecen en oscuridad y usan sustratos ricos en carbohidratos. La sacarosa, cuando se utiliza como sustrato, puede producirse un 28% de hidrógeno. La experimentación biológica ofrece varias ventajas con respecto a otros procesos como el electroquímico y termoquímico en términos de requerimientos de baja energía y menor costo de inversión, pero presenta bajas eficiencias de conversión [33].

#### **1.1.5.2 Procesos químicos**

Para el caso de algunos de los procesos químicos más utilizados, son:

- El reformado de gas natural con vapor
- Oxidación parcial
- Reformado autotérmico.

Los procesos de reformado son los más habituales para la obtención de hidrógeno. Desde un punto de vista termodinámico se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren el aporte de calor desde una fuente externa, como en el reformado con vapor de agua; los segundos liberan calor en la reacción, siendo el caso de la oxidación parcial de un hidrocarburo. En el reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo [21].

## **El reformado de gas natural con vapor**

El proceso de reformado de metano con vapor de agua (SMR, “Steam Methane Reformer”) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLP, hidrocarburos líquidos, etc.) y alcoholes. De todos ellos el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural [34]. Las plantas industriales modernas de producción de H<sub>2</sub> vía SMR se basan en un proceso escalonado en el cual después del reactor de reformado se instala un reactor de desplazamiento que opera a alta temperatura (conocido como High Temperature Shift, HTS en sus siglas en inglés) que permite maximizar la conversión de CO y la producción de H<sub>2</sub> [35, 36]. Finalmente, el proceso emplea una unidad de adsorción PSA (Pressure Swing Adsorption) para alcanzar purezas superiores al 99% [37,38].

## **Oxidación parcial**

Los reformadores para oxidación parcial utilizan una mezcla de oxígeno (aire) con combustible para producir una mezcla de H<sub>2</sub> y CO, sin embargo, a diferencia de los reformadores de vapor de agua, estos se utilizan para reformar hidrocarburos pesados como es el caso de la gasolina, el diesel y los aceites pesados [39]. Presenta la ventaja de que la tecnología utilizada para este proceso se encuentra muy desarrollada, pero produce CO<sub>2</sub>, lo cual es un problema, puesto que las materias primas que se utilizan son combustibles fósiles. Además, otro inconveniente es su elevado costo de inversión [40].

Las conversiones que se alcanzan con la oxidación parcial se encuentran entre el 70 y el 80%. Para el caso de hidrocarburos pesados se produce con una eficiencia del 86%, para el carbón con un 50% y para la biomasa un 65% [41].

## **Reformado auto-térmico**

El proceso de reformado auto-térmico (ATR) es una combinación entre el proceso de oxidación parcial y el reformado (SMR) [42], donde el calor resultante de la oxidación parcial es transferido al proceso de reformado. El CO producido es desplazado con agua para producir

más hidrógeno y CO<sub>2</sub>. La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial.

### **1.1.5.3 Procesos electroquímicos**

Estos procesos consisten en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. Es una tecnología limpia ya que no produce emisiones de CO<sub>2</sub> in situ. Sin embargo, dependiendo de la forma de generación de la electricidad necesaria para producir la electrolisis, se podría contribuir al calentamiento global por emisión de CO<sub>2</sub>. La conversión obtenida mediante este proceso es del 72% [43].

### **1.1.5.4. Procesos térmicos**

El funcionamiento básico de estos procesos consiste en sobrecalentar un material hasta un punto en el que éste se “descomponga” o altere su composición de tal manera que facilite la separación de sus elementos, en este caso, el hidrógeno. Dentro de los principales métodos de producción de hidrógeno mediante energías térmicas, están:

- La pirolisis
- La gasificación
- La termólisis

#### **Pirolisis**

La pirolisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor (normalmente a unos 450 °C para la biomasa y 1200 °C para el carbón) en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. Los productos que se pueden obtener son:

- Mezcla de gases compuestos por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos (normalmente metano).
- Líquidos hidrocarbonados.

- Residuos carbonosos (coque).

La pirólisis ha sido utilizada hace bastante tiempo para obtener el llamado “gas de hulla”, en el que se introduce la hulla en un horno sin aire a 1200 °C, lográndose la descomposición de ésta en coque y un gas con 50% de H<sub>2</sub>, 10% CO, 2% de CO<sub>2</sub>, 30% de CH<sub>4</sub>, 4% de N<sub>2</sub> y 4% de otros hidrocarburos [21].

### **Gasificación**

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700 y 1500 °C. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón.

Si la reacción se realiza con aire se obtiene un “gas pobre” (gas de gasógeno) que en el caso de proceder de carbón contiene entre un 25 al 30% de CO, 65 al 70% de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [7]. Para obtener hidrógeno sería necesario efectuar una reacción de desplazamiento sobre dicho gas. Por el contrario, si la reacción se realiza con oxígeno y vapor de agua se obtiene un gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) que puede ser empleado para producir hidrógeno, así como, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina [21].

La gasificación es un proceso con un elevado consumo energético, aunque no tan elevado como en el caso de la electrolisis. A diferencia de esta, se producen grandes cantidades de dióxido de carbono que, en el caso del uso de carbón genera problemas ambientales. Además, los rendimientos obtenidos con este procedimiento son relativamente bajos [44].

### **Termólisis**

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada. Así, se habla de procesos químicos cuando el calor para el proceso se extrae de la propia materia prima a

través de una combustión; por el contrario, se habla de procesos de termólisis cuando el calor procede de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura [21].

Actualmente la búsqueda de nuevas fuentes de producción de hidrógeno, a partir de fuentes renovables se ha llevado a cabo de forma permanente.

## **I.2 Sulfuro de hidrógeno**

El sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) es un gas altamente tóxico, inflamable, incoloro con un olor característico a huevos podridos. Se le conoce comúnmente como ácido hidrosulfúrico o gas de alcantarilla. El principal problema de las emisiones de  $H_2S$ , es que se oxida con el  $O_2$  del aire formando  $SO_2$  [45,46] principal precursor de la lluvia ácida.

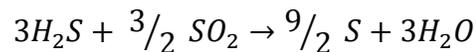
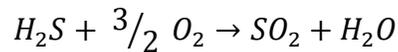
Las fuentes naturales de  $H_2S$  son fuentes geotérmicas, [47], sedimentos marinos, [48], los residuos del sector agrícola [49] y las vetas de carbón [50], estas son derivadas principalmente de la actividad bacteriana que implica reacciones redox de microorganismos bioquímicamente activos en el petróleo y en las reservas de gas [51-53]. Uno de los grandes depósitos de sulfuro de hidrógeno es el Mar Negro, donde la rotación del agua se produce sólo a una profundidad de 150-200 m, mientras que en las capas más profundas no hay vida debido a la ausencia de oxígeno. Según diferentes estimaciones, el contenido general de  $H_2S$  en el Mar Negro es 4.6 millones de toneladas [54-57].

Este gas también se produce en petroquímicas, plantas semiconductoras, plantas de tratamiento de aguas residuales y plantas de gasificación de carbón [58]. El hidroprocesamiento de petróleo, carbón y minerales produce más de 60 millones de toneladas por año de este gas tóxico, y además el  $H_2S$  está presente en el gas natural [59].

Así mismo, el  $H_2S$  es un compuesto dañino y putrefacto. La nariz humana puede detectar un nivel de concentración de 0.5 ppb [60]. Este gas se vuelve dañino para salud cuando se inhala y puede ser mortal dependiendo de la concentración y duración de la exposición. Causa irritación en los ojos cuando se inhalan de 10-20 ppm. Puede causar edema pulmonar cuando

se inhala arriba de 300 ppm y a concentraciones más altas de 1000 ppm puede provocar la muerte [61].

Por lo tanto, las regulaciones medioambientales internacionales cada vez son más estrictas con respecto a la liberación de este gas ( $H_2S$ ) [62]. Para satisfacer el requisito de estas regulaciones, procesos diferentes han sido utilizados para llevar a cabo la transformación de este gas en compuestos menos perjudiciales para el medio ambiente. Uno de los métodos principales, utilizado en la industria petroquímica, es el proceso de Claus. En este proceso el sulfuro de hidrógeno es oxidado a agua y azufre elemental por una reacción de dos pasos:



Sin embargo, debido a las limitaciones termodinámicas, la conversión de  $H_2S$  se limita a aproximadamente 95-97% [63]. Este proceso es altamente endotérmico  $\Delta_r H_{298}^\circ = 84.73$  kJ/mol,  $\Delta_r S_{298}^\circ = 0.039$  kJ/mol  $^\circ C$ ,  $\Delta_r G_{298}^\circ = 73.22$  kJ/mol  $^\circ C$  [64]. El proceso Claus consta de 2 etapas: oxidación térmica y una reacción catalítica. Estas 2 etapas pueden eliminar  $H_2S$  pero, debido a las limitaciones termodinámicas, entre el 3 y 5 % de  $H_2S$  se deja sin tratar [65]. El  $H_2S$  sin tratar (también llamado gas de cola o gas residual) se elimina del proceso Claus usando oxidación catalítica selectiva en un reactor de lecho fijo. Operando de dos modos: por arriba (180  $^\circ C$ ) y por debajo del punto de rocío del azufre, ambos trabajando con o sin vapor de agua [66]. Sin embargo, por un lado, el gas residual del proceso de Claus contiene una cantidad considerable de  $H_2S$  debido a la reacción reversible; y por otro lado, el gas residual es caracterizado por el alto contenido de vapor de agua (30 % volumen) [67,68]. Aunque este proceso ha sido utilizado exitosamente por varios años presenta las siguientes desventajas:

- El hidrogeno, componente del  $H_2S$  se oxida a agua, el  $H_2$  introducido en el proceso de hidrodesulfuración se consume y por lo tanto no se recupera.
- Es necesario realizar un tratamiento del gas de cola con en el proceso SCOT ((Shell Claus Off-gas Treatin) porque la conversión total en el proceso Claus es menor a un 95%.

- En una refinería el gas ácido (mezcla de hidrocarburos,  $H_2$  y  $H_2S$ ) generado en el proceso de hidrodesulfuración, la separación de la mezcla de gases es necesaria antes del proceso Claus usando un proceso de absorción por aminas [69].

Además, este proceso no es costeable cuando el precio del azufre (producto primario) baja; sin embargo, se utiliza para disponer del  $H_2S$  de forma respetuosa con el medio ambiente. No obstante, la conversión de  $H_2$  a  $H_2O$ , es inútil desde el punto de vista termodinámico porque el  $H_2S$  puede ser una fuente potencial de  $H_2$  [70]. Otra característica es la baja entalpía estándar de formación del  $H_2S$  (-20.4 kJ/mol) con relación al agua (-285.8 kJ/mol) y metano (-74.9 kJ/mol) indica que el hidrógeno está débilmente enlazado en la molécula de  $H_2S$  [71,72]. Por lo tanto, se requiere menos energía para disociar el  $H_2S$  en comparación con el agua y el metano.

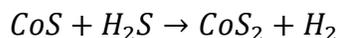
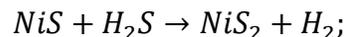
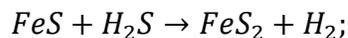
Por lo tanto, la posibilidad de descomponer  $H_2S$  en azufre e hidrogeno podría ser un proceso costeable a nivel comercial. Esta perspectiva es particularmente importante para la industria petrolera debido a que ésta consume grandes cantidades de hidrogeno en la etapa del hidrotratamiento del petróleo para la producción de combustibles con bajo contenido de azufre y por lo tanto se podría beneficiar con un método de bajo costo en la descomposición del  $H_2S$  en hidrógeno y azufre elemental [70]. Un análisis de comparación de costos de Raymont mostró que la economía de una planta basada en la descomposición de  $H_2S$  es un 15 % mejor que las plantas de proceso Claus [73].

Varios métodos han sido investigados para dividir el sulfuro de hidrogeno en sus elementos: la descomposición catalítica [74], la difusión térmica [75], método termoquímico [76], método electroquímico [77], método fotoquímico [78] y el método de plasma [79]. Siendo la alternativa catalítica la que ha demostrado ser un proceso muy viable para su aplicación comercial [80].

Por lo tanto, se han diseñado catalizadores de sulfuros y disulfuros de metales de transición en forma másica y soportada para la descomposición heterogénea del sulfuro de hidrógeno.

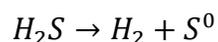
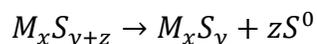
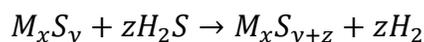
Por ejemplo, Fukuda [74] y Kotera [81,82] estudiaron la descomposición de sulfuro de hidrógeno en catalizadores sulfurados:  $FeS$ ,  $CoS$ ,  $NiS$ ,  $MoS_2$  y  $WS_2$  en el intervalo de

temperaturas de 500-800 °C y encontraron que interactúan con el sulfuro de hidrógeno a alta temperatura de acuerdo con las siguientes reacciones:



El catalizador que presentó la mejor actividad catalítica fue el MoS<sub>2</sub>. Los estudios de difracción de rayos X realizados al catalizador MoS<sub>2</sub> demuestran que no es convertido a trisulfuro de molibdeno en contacto con el H<sub>2</sub>S bajo las condiciones de reacción [82]. Chivers y Hyne estudiaron la descomposición de H<sub>2</sub>S en las siguientes series de catalizadores sulfurados: Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> y CuS [83]. Observaron que a temperaturas superiores a 600 °C el catalizador más activo fue el MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, a temperaturas menores a 600 °C los catalizadores Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y WS<sub>2</sub> presentaron mayor rendimiento para la producción de hidrógeno. El rendimiento más alto de hidrógeno fue de 8.5% con el catalizador de MoS<sub>2</sub> a la temperatura de 800 °C. La descomposición térmica de los disulfuros y monosulfuros tienden a sulfuros metálicos no estequiométricos los cuales no son buenos catalizadores para la descomposición de H<sub>2</sub>S. Observaron que los sulfuros de cobre (Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> y CuS) no fueron catalizadores efectivos en la descomposición de H<sub>2</sub>S.

También proponen que la descomposición de sulfuro de hidrógeno puede ser representada en forma de un proceso con las siguientes etapas:



El sulfuro metálico  $M_xS_y$  más bajo interactúa con el sulfuro de hidrógeno, formando sulfuro  $M_xS_{y+z}$  más alto y el hidrógeno (1). El sulfuro más bajo aparece como resultado de la regeneración del más alto (2), dejando la formación de azufre elemental.

Por otro lado, Reshetenko y colaboradores [84] estudiaron la descomposición de sulfuro de hidrógeno en catalizadores básicos oxidados  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  en el intervalo de temperaturas de 500-900 °C. Ellos observaron que la descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$  empieza a la temperatura  $>600$  °C y la conversión de este gas a 900 °C fue de 30%. Durante el transcurso de la reacción se redujeron los catalizadores oxidados de los metales de transición ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y también se formaron sulfuros bajo la influencia de los medios de reacción. La interacción del sulfuro de hidrógeno con el óxido de aluminio a bajas temperaturas tiende a la formación de especies adsorbidas de  $\text{H}_2\text{S}$  como fragmentos de  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  que al calentarse 100-700 °C se convierten en diferentes formas de azufre:  $c\text{-S}_8$ ,  $c\text{-S}_{12}$ ,  $\text{S}_4$ . El sulfuro de hidrógeno molecular interactúa con la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la formación de componentes de azufre con oxígeno, los cuales más tarde se transforman en el producto de la reacción final (azufre elemental).

Además de catalizadores básicos de sulfuros de metales de transición se han utilizado catalizadores de sulfuros de metales alcalinos  $\text{M}_2\text{S}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) y polisulfuros  $\text{M}_2\text{S}_x$  ( $x = 2-4$ ;  $\text{M} = \text{Na}$  y  $\text{K}$ ) [85]. Sin embargo, estos catalizadores presentaron bajos rendimientos de hidrógeno.

También se han utilizado catalizadores soportados como  $(\text{NiS}, \text{MoS}_2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{CoS}, \text{MoS}_2)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando radiación solar [86]. La máxima cantidad de hidrógeno producido fue de 13 a 14% a temperaturas menores a 800 °C y con tiempos de residencia de 0.3 s. El mecanismo de descomposición del  $\text{H}_2\text{S}$  es descrito como una ecuación de segundo orden para todos los catalizadores.

Meeyo y colaboradores [87] utilizaron catalizadores de  $\text{MoS}_2$  (con cargas metálicas de 2, 4, 6, 8 y 12% en peso de Mo), soportado sobre sílice y catalizadores no soportados. Utilizaron temperaturas de reacción de 630-730 °C y 101 kPa con 150 mL/min de 19%  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ . Los catalizadores soportados presentaron una mayor superficie específica (180-190  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que los

catalizadores no soportados ( $6.74 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Además, encontraron que su velocidad de descomposición es mejor que la de los catalizadores no soportados. Concluyeron que el catalizador con una carga metálica del 8% en peso de Mo presenta una mejor actividad catalítica que las especies no soportadas debido a una mayor cantidad de sitios activos disponibles a consecuencia de una alta dispersión.

Por otro lado, Cao y colaboradores [80] estudiaron la descomposición de sulfuro de hidrogeno, en varios catalizadores de sulfuros de metales de transición (Ni, Cu, Mn, Fe, Zn y Mo) dopados con Rutenio, dichos catalizadores fueron evaluados en un reactor de lecho fluidizado. La termólisis de  $\text{H}_2\text{S}$  comenzó alrededor de  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  y la actividad de los catalizadores se realizó en un intervalo de  $610 \pm 730 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $160 \text{ kPa}$ ; para evitar contribuciones de la fase gaseosa. Todos los experimentos fueron realizados usando un tamaño de partícula de  $270 \text{ }\mu\text{m}$  y un flujo de 5%  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  con una velocidad de  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ . El catalizador Ru-Mo, fue el más activo debido a su baja energía de activación de aproximadamente  $70 \text{ kJ/mol}$  y presentó mayor número de sitios activos, sin embargo, debido a la adsorción irreversible del  $\text{H}_2\text{S}$  el rendimiento de  $\text{H}_2$  fue bajo. También demostraron que la conversión de  $\text{H}_2\text{S}$ , en un reactor de lecho fluidizado puede ser más alta que la obtenida en un reactor de cama fija, operando a las mismas condiciones.

El trabajo de Gwaunza y colaboradores consistió en preparar tres catalizadores:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{RuS}_2$  y un catalizador bimetálico sulfurado Ru-Mo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, vía precipitación de una solución homogénea (PFHS) [88], para obtener  $\text{H}_2$  a partir de la descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$ . El estudio lo realizaron, en un microreactor de lecho fijo a  $110 \text{ kPa}$  y  $510\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$  usando mezclas de  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  de  $3\text{-}4 \text{ mL/s}$ . Observaron que el nuevo catalizador Ru-Mo, es capaz de dividir el  $\text{H}_2\text{S}$  a una velocidad significativamente más alta (2-3 veces) que la observada en los sistemas monometálicos y aproximadamente 40 % mayor, que la simple combinación de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{RuS}_2$ ; esto se lo atribuyeron al sinergismo entre el Ru y Mo en el catalizador, por lo tanto este catalizador presentó una mayor actividad comparada con otros catalizadores en la literatura.

Recientemente, Kraia y colaboradores [89] realizaron la descomposición catalítica de  $\text{H}_2\text{S}$  de metales de transición (Co, Ni, Fe, Cu) soportados en  $\text{CeO}_2$  en un rango de temperaturas de

550-850 °C a presión atmosférica. El mejor catalizador fue el Co/CeO<sub>2</sub> en todo el rango de temperaturas seguido Ni/CeO<sub>2</sub>, Fe/CeO<sub>2</sub> y el Cu/CeO<sub>2</sub>. El catalizador Co/CeO<sub>2</sub> presentó conversiones de 35% a 850 °C y una alta estabilidad. Este resultado puede ser atribuido a dos efectos: a la reducción in situ y la sulfuración del catalizador. Estos dos procesos, separados o en sinergia, alteran la superficie química del catalizador y en consecuencia aumentan el rendimiento de la descomposición de H<sub>2</sub>S.

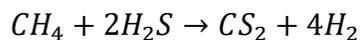
Guldal y colaboradores [90] han utilizado, la perovskita como soporte de varios metales activos. El primer estudio que realizaron fue la incorporación de La, Mo, V y Sr como metales activos en la matriz tipo perovskita. Durante los estudios se encontró que el orden de actividad catalítica fue el siguiente: LaSr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> > LaSr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> > LaMoO<sub>3</sub> en el rango de temperaturas de 700 a 850 °C y LaSr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> > LaSr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> > LaMoO<sub>3</sub> en las temperaturas 850-950 °C. La máxima conversión obtenida a 950 °C fue 37.7 % para el catalizador LaSr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente incorporaron Co, Cr, Cu, Mo, V, Sr, Ce en la perovskita [91] y observaron que el catalizador más activo a 750 °C fue el LaCrO<sub>3</sub> con conversiones de 14%; sin embargo, los resultados indicaron que el Cr pierde su estabilidad a temperaturas arriba de 900 °C. El catalizador La<sub>2</sub>SrO<sub>x</sub> alcanzó la conversión más alta de 35.7% a 950 °C debido a que presentó la superficie específica más grande (10.05 m<sup>2</sup>/g) comparada con los otros catalizadores. No obstante, análisis realizados a los catalizadores usados presentaron presencia de azufre y cambios estructurales en ellos. Con base a estos resultados sintetizaron y utilizaron perovskitas del tipo A<sub>x</sub>A'<sub>(1-x)</sub>B<sub>y</sub>B'<sub>(1-y)</sub>O<sub>3</sub>, donde A y A' representan el La y Sr respectivamente, B fue Cr y B' podría ser Co, Mo o V [92]. Modificando las composiciones de la perovskita lograron aumentar la conversión de H<sub>2</sub>S en las muestras La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> (36.3 %) y La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (35.2 %) a 950 °C. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la estabilidad a largo plazo, obtenida de los sistemas antes mencionados no es suficiente, lo que dificulta su implementación en aplicaciones a escala real [89].

Por otro lado, Jiang y colaboradores [93] obtuvieron más del 50% de rendimiento de H<sub>2</sub> a la temperatura de 800 °C con catalizadores basados en el hexaaluminato LaFe<sub>x</sub>Al<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub>. Este resultado lo atribuyeron a las especies de octaédricas (Oh) de Fe<sup>3+</sup> en la estructura. También propusieron un mecanismo de reacción, primero el H<sub>2</sub>S se absorbe en la superficie de los sitios octaédricos de Fe<sup>3+</sup> y después se lleva a cabo la descomposición por un proceso de

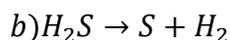
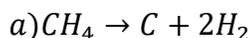
deshidrogenación directa para producir hidrógeno y azufre. Observaron que después de 2 ciclos de reacción (20 h) disminuye ligeramente el rendimiento catalítico por la formación de pequeñas especies de azufre en la superficie de los catalizadores.

Además de catalizadores soportados de perovskita se ha utilizado también la hidrotalcita. Burra y colaboradores [94] realizaron el estudio de la descomposición de H<sub>2</sub>S por pirolisis catalítica sobre catalizadores de hidrotalcita de Zn-Al, Zn-Ni-Al y Zn-Fe-Al y los materiales TiO<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> en el rango de temperaturas de 650 a 850 °C. Con estos catalizadores obtuvieron conversiones del 17 % a 900 °C comparadas con catalizadores sulfurados tales como el MoS<sub>2</sub> y bajas energías de activación aparente de 50 kJ/mol comparadas con 80 kJ/mol del TiO<sub>2</sub>. La reducción en la energía de activación la atribuyeron a la actividad de las especies Zn hacia la adsorción disociativa de H<sub>2</sub>S por sorción de especies de S.

También se han sintetizado catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y nanocristales de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95] para el reformado de metano con sulfuro de hidrógeno con la finalidad de obtener hidrógeno. La actividad catalítica la realizaron en un reactor de lecho fijo y las condiciones de la reacción fueron las siguientes: temperatura de 950 °C y un flujo de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S de 3.15/37.8 (mL/min), que es equivalente a una relación molar 1/12. Utilizaron un cromatógrafo de gases equipado con detectores FID y TCD. Después de 4 horas de reacción obtuvieron valores altos de H<sub>2</sub> y valores bajos de CS<sub>2</sub> en catalizadores que presentan iones de Fe<sup>3+</sup> con coordinación tetraédrica. Ellos proponen que la producción de hidrógeno se deriva de las siguientes reacciones:



y de la reacción de pirolisis:



A pesar de que esta reacción produce más hidrógeno también da lugar a la formación de disulfuro de carbono. La deposición de carbono ha sido un área de investigación activa durante décadas; Sin embargo, todavía es un problema sin resolver modelar y cuantificar [96].

También se han sintetizaron nanoláminas de  $\text{MoS}_2$  encapsuladas en una cubierta de sílice y sin cubierta de sílice [98]. El estudio mostró que los catalizadores sin cubierta de sílice presentaron una menor conversión catalítica debido a la aglomeración de grandes partículas a alta temperatura lo cual provoca una disminución en el área superficial y una menor exposición de los sitios activos. Las nanoláminas de  $\text{MoS}_2$  presentaron una mayor actividad catalítica para la descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$  comparada con el catalizador másico  $\text{MoS}_2$  y la encapsulación con sílice mesoporosa incrementó el rendimiento y la estabilidad catalítica hasta un 54.7 % hasta por 38 h.

Se ha estudiado las características del reformado con vapor de alquitrán de biomasa utilizando catalizadores de Ni/perovskita con presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ . La reacción catalítica se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con una atmosfera de 100 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  y con catalizadores de Ni- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ni/perovskita. La conversión de  $\text{H}_2$  fue de 60% en todos los catalizadores al inicio de la reacción y después de dos horas los catalizadores se desactivaron debido a la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  en los sitios activos provocando la formación una estructura Ni-S, la cual produce una desactivación del catalizador. El catalizador de Ni/perovskita es menos susceptible al envenenamiento que el catalizador Ni- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  este comportamiento se debe a que los oxígenos reticulares de la perovskita pueden transformarse en especies superficiales que inhiben la adsorción de azufre [99].

Actualmente la descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$  con radiación de microondas se ha propuesto como un método alternativo permitiendo desarrollar un nuevo enfoque en la síntesis de catalizadores. Chen y colaboradores [97] utilizaron un compósito  $\text{Mo}_2\text{C-Co}_2\text{C/SiC}$  encapsulado en carbón y la reacción catalítica la llevaron a cabo en un rango de temperaturas de 550 a 750 °C. La conversión más alta de  $\text{H}_2\text{S}$  fue de 90.3 % a la temperatura de 750 °C y exhibió una alta estabilidad a 650 °C debido a que no mostró ningún cambio después de 300 min. Este resultado lo atribuyeron a que la radiación por microondas puede conducir a un efecto

selectivo en la reacción química acelerando la velocidad de la reacción permitiendo romper el equilibrio químico de la reacción de descomposición.

Luo y colaboradores [100] estudiaron también la descomposición de H<sub>2</sub>S utilizando el método de microondas sobre los compuestos soportados en nanotubos de carbón CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CNTs y CoMoS<sub>3,13</sub>/CNTs. Ellos obtuvieron conversiones de H<sub>2</sub>S de 58,15% y 71,77% a 750 °C en los materiales CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CNT y CoMoS<sub>3,13</sub>/CNT, respectivamente. Las energías aparentes de activación CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CNT y CoMoS<sub>3,13</sub>/CNT fueron 17.88y 15.83 kJ/mol.

Además de la descomposición de H<sub>2</sub>S por radiación por microondas también se ha utilizado plasma no térmico. Zhao y colaboradores [101] utilizaron semiconductores de Zn dopados con Cr. Obtuvieron conversiones al 100% con la muestra Cr<sub>0,20</sub>ZnS con consumos de energía de 5.5 eV/H<sub>2</sub>S, este resultado lo atribuyeron a las pequeñas partículas de Cr, un band gap más pequeño, y el aumento de vacantes de Zn causada por el dopado con iones de Cr<sup>+3</sup>, lo que beneficio la generación de electrones y agujeros para separar y transferir.

A pesar, de que se han obtenido altos porcentajes de conversión de H<sub>2</sub>S con estas técnicas es importante mencionar que requieren energía eléctrica para llevar a cabo el proceso de separación. Por lo tanto, este tipo de energía es costoso y no son procesos viables a nivel industrial.

El método más empleado es la descomposición térmica de H<sub>2</sub>S, que, sin embargo, requiere altas temperaturas.

Startsev y colaboradores [59] estudiaron catalizadores metálicos: soportados y másicos para producir H<sub>2</sub> y S<sub>2</sub> a partir de la descomposición de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente. El catalizador másico que utilizaron fue virutas de acero inoxidable (BIC-24-7) y los catalizadores soportados fueron Pt sobre sílice (BIC-24-7), alúmina (BIC-24-8) y carbón Subunit (BIC-24-9). Estudiaron tres regímenes de reacción: gaseoso, autoclave y triple fase. Con respecto al régimen gaseoso la conversión del H<sub>2</sub>S en 0.5% Pt/SiO<sub>2</sub> fue del 15% y también descubrieron una nueva reacción de descomposición:  $2H_2S \leftrightarrow 2H_2 + S_2(gas)$ . Utilizaron una autoclave para almacenar azufre gaseoso en alúmina y encontraron que es un adsorbente muy eficaz. Con respecto al régimen de triple fase utilizaron virutas de acero inoxidable inmersas en 5% de una

solución de monoetanolamina y solo detectaron  $H_2$  en la fase gaseosa, mientras que el azufre lo recuperaron de la solución, la conversión del  $H_2S$  fue cercana al 100%.

Por lo tanto, en este trabajo se propone utilizar catalizadores semejantes a la composición de acero inoxidable (Fe y Cr) [102] soportados sobre el material mesoporoso tipo SBA-15, trabajos previos [103-105] demuestran que al utilizar este soporte se obtienen catalizadores de alto rendimiento. Cabe mencionar que la SBA-15 presenta una alta área superficial, que contribuye a una alta concentración de sitios activos por unidad de masa de material y esto podría ser un factor importante para mejorar el desempeño de la actividad catalítica de este material.

Otra ventaja de sintetizar este material con respecto a otros es que al incorporar átomos trivalentes (Al, Fe o Ga) dentro de las paredes de la sílice mesoporosa se crearán sitios ácidos de Brönsted, esto permitirá la preparación de materiales con diferente acidez, propiedades catalíticas y adsorbativas [106]. Por ejemplo, Wang y colaboradores [103] sintetizaron un catalizador de  $Fe_2O_3$  soportado sobre SBA-15 por el método post-síntesis vía asistida por ultrasonido para llevar a cabo la desulfuración de una mezcla gaseosa que contenía 0.1% de  $H_2S$  en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y a temperatura ambiente. El material que presentó una mayor capacidad de adsorción fue el del 31% de Fe, lo cual indica que es un excelente material para capturar  $H_2S$ . Encontraron que los factores que influyeron en la reacción de desulfuración fueron la dispersión del hierro, la forma química y la localización de las especies de hierro en el sistema poroso, la forma cristalina y la porosidad del hierro en el depósito.

Por lo tanto, los materiales Fe-SBA-15 poseen sitios ácidos de Brönsted y Lewis, y esto permite que sean potenciales como catalizadores, soporte de catalizadores o adsorbentes [103].

El ion cromo de la serie 3d tiene varios estados de oxidación, números de coordinación y estructura molecular. Las diferentes formas de especies moleculares en medios acuosos y sobre superficies de óxidos dependen del pH y del entorno químico [107]. Los catalizadores de óxidos de cromo soportados son ampliamente utilizados en diversas reacciones químicas,

como la deshidrogenación de hidrocarburos [107,108], la reducción catalítica selectiva del óxido nitroso [109] y la oxidación de compuestos orgánicos [110,111].

La distribución de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre los soportes y la estructura de las especies de cromo en la superficie, son factores que determinan la actividad de los catalizadores, y están influenciados por la naturaleza de los soportes. En vista de este hecho, el soporte juega un papel decisivo en la determinación de la dispersión de la fase activa aumentando enormemente la actividad catalítica de la fase activa [112]. Al dispersar cromo en el material mesoporoso SBA-15, puede cargarse en este soporte en altas proporciones al ser un átomo relativamente pequeño, logrando una mejor actividad catalítica sin causar problemas de dispersión. El aumento en la actividad catalítica se ha atribuido a los diámetros de poros más grandes y a la mayor interacción entre las especies activas y el soporte, lo que podría proporcionar condiciones más favorables para la transferencia de masa [107]. Además, de acuerdo, a la literatura su actividad inherente se encuentra entre la del molibdeno y del tungsteno y está depende del soporte y del método de preparación utilizado [103], lo cual indica que es altamente activo.

### **I.3. Materiales porosos**

Los materiales porosos han sido utilizados ampliamente como adsorbentes, soportes de catalizadores y medios de separación [113]. El área superficial es un criterio fundamental para los catalizadores sólidos, ya que determina la accesibilidad de los sitios activos y por lo tanto está relacionada con la actividad catalítica. La arquitectura de los poros de un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en reacciones catalizadas [114]. Según la IUPAC, estos materiales se clasifican según el diámetro de poro, de la siguiente forma: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) [115].

Los materiales microporosos como las arcillas (pilareadas) y las zeolitas presentan limitaciones de transferencia de masa, cuando se utilizan moléculas grandes de reactivo [116]. Por lo tanto, la investigación para mejorar la difusión de los reactivos hacia los sitios catalíticos se ha centrado en aumentar los tamaños de poro [116] y en la disminución de tamaño de los cristales de las zeolitas, o en proporcionar un sistema mesoporoso adicional

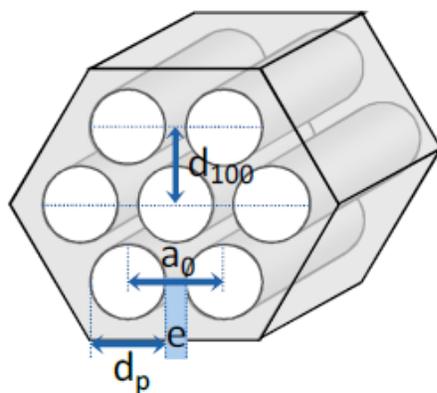
dentro de los cristales microporosos [117]. Por ello, surgieron los materiales mesoporosos ordenados.

### **I.3.1 Materiales mesoporosos**

Los investigadores de “Mobil Oil R & D” describen en 1992, la síntesis de silicatos mesoporosos con una distribución de tamaño de poro uniforme, en condiciones alcalinas. En este tipo de materiales, la MCM-41 (Mobile Composition of Matter) es la fase más representativa [118,119]. La MCM-41 tiene características remarcables tales como poros con tamaños bien definidos y formas uniformes, los cuales se encuentran ordenados para producir arreglos de canales hexagonales que no se interceptan [120]. Otro material nuevo es la sílice mesoporosa ordenada SBA-15, la cual posee superficies específicas altas, canales tubulares uniformes con diámetros de poro entre 5-30 nm, significativamente mayores que el de MCM-41. Debido a que su pared es más gruesa, la SBA-15 presenta una mejor estabilidad térmica e hidrotérmica que la MCM-41 [121-123]. Obviamente, la SBA-15 es el soporte catalítico más ideal que la MCM-41 [105]. Estas características hacen este material atractivo para muchas aplicaciones tales como la catálisis [124], la inmovilización de biomoléculas [125], soportes cromatográficos [126], la adsorción [127] y los sensores de gas de semiconductores [128].

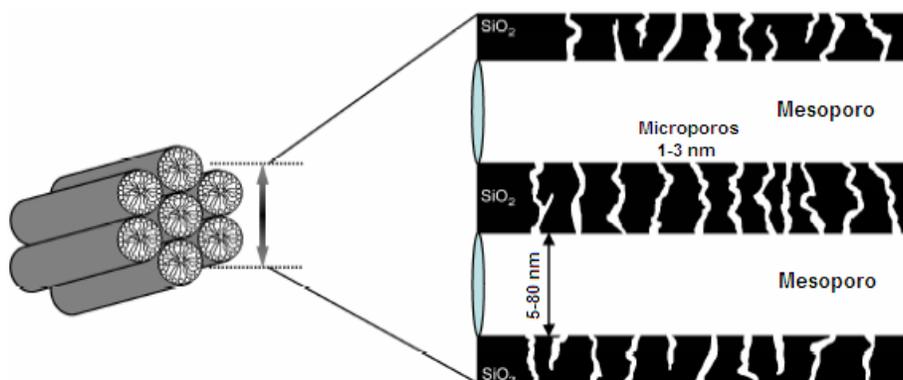
### **I.3.2 Material Mesoestructurado tipo SBA-15**

El desarrollo de estos materiales por Zhao y colaboradores [93] en 1998 supuso un gran avance dentro de la familia de los sólidos mesoporosos ordenados. Estos nuevos sólidos mesoestructurados se designaron como materiales SBA-*X* (acrónimo de Santa Bárbara) donde *X* corresponde a una estructura específica de poro y surfactante. Por ejemplo, la SBA-15 tiene poros cilíndricos hexagonales y es sintetizada con el surfactante copolímero tribloque no iónico Pluronic P123. Este material (Figura I.4) presenta una estructura hexagonal ( $p6mm$ ) con espacios interplanares ( $d_{100}$ ) inusualmente grandes (0.745–32 nm). Presenta las siguientes propiedades físicas: diámetro de poro 6-30 nm, superficie específica 600-1100 m<sup>2</sup>/g, espesor de pared 2-4 nm y microporosidad dentro de las paredes de los poros [121, 129-131].



**Figura I.4.** Representación de la estructura hexagonal con estructura  $p6mm$  de la SBA-15 [132].

Los microporos se conectan con los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debida a la hidrofilia de las cadenas de grupos de óxidos de etileno que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación de las especies de silicio, y que tras su eliminación en el proceso de calcinación generan una microporosidad adicional. Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal y como se muestra en la Figura I.5 [133].



**Figura I.5.** Representación esquemática de los canales meso-microporosos en la estructura del tipo SBA-15 [133].

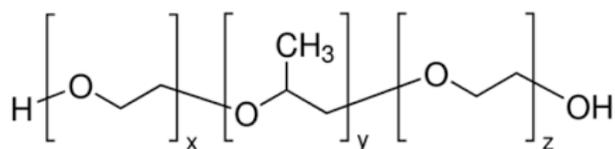
### I.3.3 Síntesis de SBA-15

La síntesis de la SBA-15 es llamada síntesis sol- gel. La solución (sol) es un sistema coloidal donde las micelas son formadas por el surfactante y se dispersan en una solución acuosa [134]. A continuación, se mencionan los factores que intervienen en la síntesis de la SBA-15.

#### I.3.3.1 Surfactante

Son los agentes precursores de la estructura y son moléculas anfifílicas las cuales están compuestas por dos grupos: un grupo cabeza (hidrofílica, las cuales son solubles en agua e insolubles en hidrocarburos, es decir, polar) y un grupo cola (hidrofóbica, las cuales son solubles en hidrocarburos e insolubles en agua, es decir no polar) [135]. Los surfactantes se clasifican por su grupo polar en: aniónicos, cationicos, zwitteriónicos y no iónicos.

El sólido mesoporoso SBA-15 se obtiene utilizando el surfactante no iónico Pluronic P123. La fórmula química de este surfactante es  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (Figura I.6) y está compuesto por una parte hidrofílica cadenas de óxido de etileno (EO) y una parte hidrofóbica cadena de óxido de propileno (PO). Se utiliza este copolimero por sus propiedades estructurales, biodegradabilidad, carácter anfifílico y bajo costo comercial.



**Figura I.6.** Fórmula de surfactante Pluronic P 123 [136].

Cuando la concentración del surfactante es baja en una solución acuosa forma moléculas separadas en la interfaz aire/agua. Al aumentar la concentración del surfactante en la solución se forman las micelas y en este punto se alcanza la concentración micelar crítica (CMC) [137]. La CMC y la forma de las micelas están determinadas por la naturaleza del surfactante y las condiciones de la solución como la temperatura o las condiciones de la sal.

### **I.3.3.2 Precursor de silicio**

Se han utilizado varios tipos de precursores de silicio en la síntesis de materiales mesoporosos. Los más comunes son: ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y tetraetil ortosilicato (TEOS) [138]. Una alternativa más económica de precursores de silicio es el silicato de sodio [139,140].

### **I.3.3.3 pH y temperatura**

La SBA-15 es sintetizada en medio ácido a  $\text{pH} < 1$  con ácido con HCl, HBr, HI,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En estas condiciones, la especie es protonada y cargada positivamente interacciona con el copolímero más hidrofílico, para promover el autoensamblaje cooperativo entre la sílice y el copolímero. Cuando el pH presenta valores entre 2-6, por encima del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH} \sim 2$ ), no se produce la precipitación o la formación del gel de sílice. A  $\text{pH} \sim 7$  solo se obtiene sílice desordenada o amorfa. Debido a que las interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno son menores.

La temperatura utilizada en la síntesis es de 35 a 100 °C, a temperatura ambiente se obtiene una sílice amorfa y productos mal ordenados, por el contrario, una temperatura mayor a 100 °C se produce gel de sílice. Variando la temperatura y el tiempo de envejecimiento, se ajusta el tamaño del poro y el espesor del poro [141].

### **I.3.3.4 Calcinación**

La etapa final de la síntesis es la eliminación del surfactante. La calcinación es el método más utilizado, sin embargo, existen otras alternativas como la eliminación química de la plantilla o la descomposición por microondas.

La calcinación se realiza con aire, el material es calentado a 550 °C y esa temperatura se mantiene por 5 horas, después el material es enfriado a temperatura ambiente.

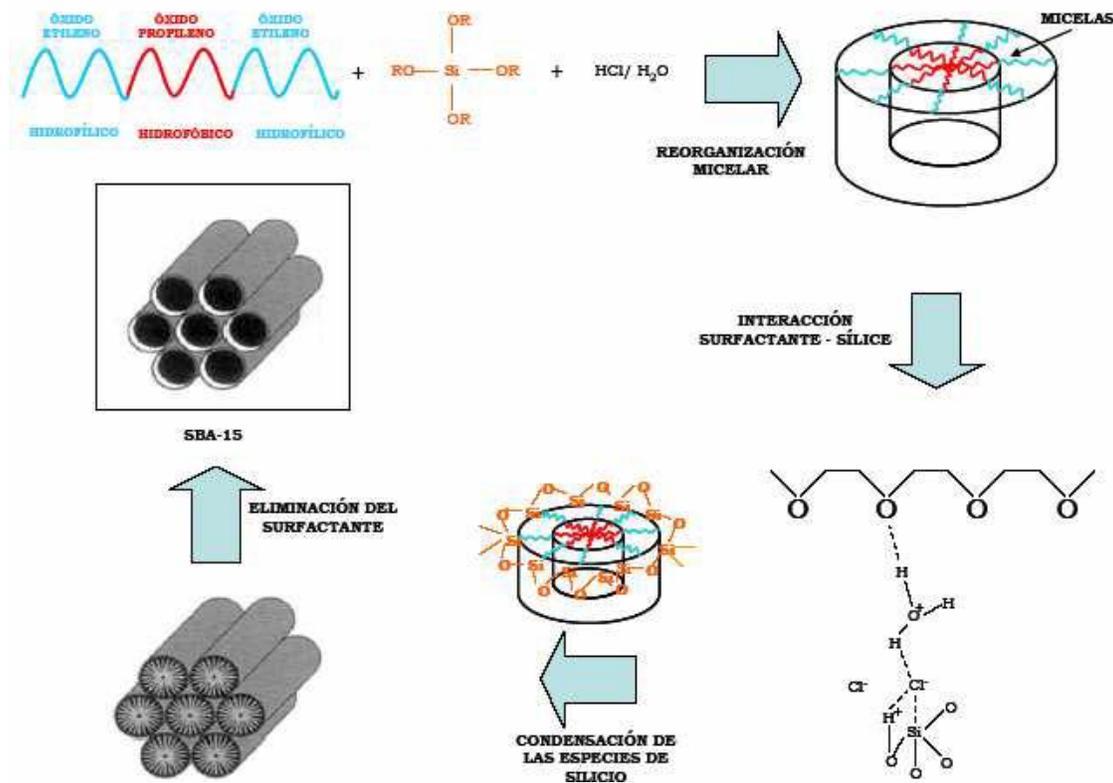
La mayor parte de los surfactantes se descomponen entre 150-250 °C y en esta etapa la estructura hexagonal conserva su tamaño. Arriba de 300 °C el agua es liberada, el resto de los

polímeros son quemados y la estructura hexagonal disminuye probablemente debido a la condensación en la estructura y el cierre de los microporos [142]. Durante el encogimiento de la estructura hexagonal, el volumen del mesoporo disminuye, pero el volumen del microporo se mantiene constante [143]. Esto indica que los microporos aún se están vaciando de los residuos de surfactante simultáneamente a la contracción de la estructura.

### **I.3.3.5 Mecanismo de formación de la SBA-15**

En un principio se propuso el mecanismo de Cristal Líquido (LCT) para la formación de la SBA-15, es similar al de formación de la MCM-41 y fue sugerido por Beck y colaboradores [119]. Este mecanismo implica la formación de un cristal líquido que actúa como agente director de la estructura, y está basado en la similitud entre los ordenamientos de surfactantes en las distintas fases alotrópicas. Las características comunes son la dependencia de la estructura mesoporosa respecto la longitud de la cadena hidrocarbonada [144], la influencia de la variación de la concentración de surfactante, y el efecto de la adición de compuestos orgánicos para aumentar el volumen de las micelas. Sin embargo, el modelo del cristal líquido no es posible ya que las concentraciones empleadas están muy por debajo de la concentración micelar crítica, necesaria para su formación [145]. Posteriormente, se llegó a la conclusión de que las interacciones inorgánicas-orgánicas de tipo electrostático son las determinantes en la formación de la fase mesoporosa final.

En la Figura I.7 se esquematizan las etapas de síntesis: en primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Después se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura hexagonal de iones silicato-surfactante hexagonal [146].



**Figura I.7.** Esquema del mecanismo de síntesis de la SBA-15 [146].

#### I.4 Absorción de $\text{H}_2\text{S}$

El término sulfuros incluyen las tres especies solubles en agua  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  y  $\text{S}^{2-}$  coexisten en un sistema de agua-sulfuro y dependen del pH. Las moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  predominan en un medio ácido, donde el pH es menor a 7. En el rango de 7 a 12 predomina el ion monovalente  $\text{HS}^-$  y arriba de 12 predomina el ion divalente  $\text{S}^{2-}$  [147]. Por lo tanto, el  $\text{H}_2\text{S}$  es soluble en agua, alcohol, aceite y algunos otros solventes. Es extremadamente tóxico para los humanos y causa problemas de corrosión en la mayoría de los metales provocando grietas en la tubería. Un método para eliminar el sulfuro de hidrógeno o sulfuros solubles es la absorción.

Según Garrett y colaboradores [148] el término "absorbedor de sulfuros" se refiere a cualquier químico (generalmente un aditivo comercial) que puede reaccionar con una o más especies de sulfuro y puede convertirlas en forma inerte. Un absorbedor efectivo es aquel que genera una

reacción química completa e irreversible entre él y una o más especies de sulfuro. Debido a que existe un equilibrio mutuo entre las tres especies en solución, la eliminación completa de una especie sirve para eliminar las demás. Una reacción química incompleta entre las especies y el removedor no puede eliminar todas las especies de sulfuro. Los removedores de H<sub>2</sub>S funcionan en base a una absorción en la superficie o por una precipitación iónica [147].

#### **I.4.1 Métodos para eliminar el H<sub>2</sub>S**

En general, hay dos tipos de métodos para remover el H<sub>2</sub>S: el regenerativo y el no regenerativo.

##### **Método regenerativo**

En el método regenerativo, la absorción del H<sub>2</sub>S es reversible y el absorbente puede ser reutilizado después de la regeneración. Estos absorbedores son utilizados en grandes sistemas de producción y son la opción más económica para tratar corrientes de gas amargo. Se utilizan torres de absorción para absorber selectivamente el H<sub>2</sub>S y después regenerar el material de absorción por calentamiento. El absorbente es una alcanolamina mezclada con un activador. Estos absorbedores incluyen monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA), diglicolamina (DGA), peróxidos, KOH y NaOH. Las alcanolaminas son adecuadas para la depuración de gases ácidos debido a la presencia de grupos funcionales: el hidróxido y el grupo amino.

##### **Método no regenerativo**

En el método no regenerativo, la absorción es irreversible y es una opción económica cuando la concentración de H<sub>2</sub>S está dentro del rango de ppm o menos. Los productos finales son inhibidores de la corrosión o solubles en agua, haciendo que el proceso de eliminación sea más fácil. Los absorbedores no regenerativos se pueden subdividir en las siguientes categorías: (1) productos químicos oxidantes, (2) carboxilatos y quelatos metálicos, (3) aldehídos, éteres y aminas, (4) triazinas [148].

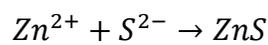
#### I.4.2 Reacciones Químicas en Absorbedores de H<sub>2</sub>S

Existen dos tipos de reacciones de sulfuro soluble: tipo A y tipo B.

Las reacciones del tipo A implican una precipitación simple del ion sulfuro soluble por un ion metálico para formar un insoluble sulfuro metálico. Además, no hay cambio en el estado de oxidación del azufre (2-).

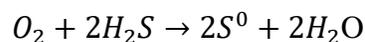
Las reacciones tipo B son más complejas, implican reacciones de reducción-oxidación ("redox"), estas reacciones convierten los sulfuros en algún otro estado de oxidación del azufre. Con las reacciones tipo A o tipo B, los sulfuros solubles y potencialmente peligrosos se vuelven insolubles o inertes y menos propensos a volver a formar el peligroso H<sub>2</sub>S.

Un ejemplo de la reacción de tipo A es la combinación de un ion de sulfuro con un ion de zinc para formar el sulfuro de zinc, un sólido insoluble.



En esta reacción no hay cambio en el estado de oxidación en el azufre, pero debido a la insolubilidad del ZnS, el sulfuro es inerte.

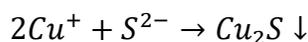
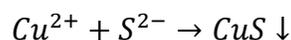
Existen numerosas reacciones tipo B (redox), un ejemplo es la oxidación de sulfuros a su estado elemental por una molécula de oxígeno.



Las reacciones tipo A son predecibles y tienen un mecanismo menos complejo que las reacciones del tipo B [148].

#### Absorbedores de Cobre

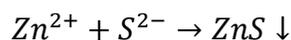
Las reacciones químicas de los absorbedores a base de cobre con sulfuros son principalmente precipitaciones tipo A. El cobre puede existir en dos formas iónicas: cuproso (Cu<sup>+</sup>) y cúprico (Cu<sup>2+</sup>). A continuación, se muestran las reacciones que ocurren con este tipo de absorbedores:



Los productos de la reacción CuS y Cu<sub>2</sub>S son insolubles e inertes. Una vez formado el CuS o el Cu<sub>2</sub>S no volverá a H<sub>2</sub>S aunque el pH disminuya drásticamente [148].

### **Absorbedores de Zinc**

El absorbedor a base de zinc el más utilizado es el carbonato de zinc. La reacción que ocurre entre el zinc y el H<sub>2</sub>S es la siguiente:



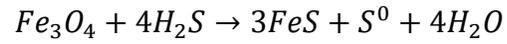
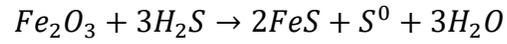
El ZnS no volverá a H<sub>2</sub>S a menos que el pH baje a menos de tres [149]. La solubilidad de los carbonatos de zinc, óxidos e hidróxidos incrementa rápidamente a altos o bajos pH por la naturaleza anfótera de los componentes de zinc.

### **Absorbedores de Hierro**

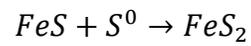
Los únicos productos a base de hierro que se utilizan en los absorbedores son los óxidos de hierro. Los mecanismos de reacción entre los óxidos de hierro y los sulfuros insolubles causan la formación de varios componentes de hierro que involucran cambios de oxidación tipo B, o precipitaciones tipo A, o combinaciones de ambos tipos. La formación de varios sulfuros de hierro en condiciones ambientales en sistemas acuosos dependerá de las condiciones específicas de la reacción: el estado de oxidación (Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>), el pH de la solución, la temperatura, el tiempo de reacción, tiempo de envejecimiento, presencia o ausencia de oxígeno o sulfuros [150].

Las reacciones entre el sulfuro y los óxidos de hierro que contienen el ion férrico (hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) involucran reacciones de reducción de tipo B, el ion ferroso forma el ion férrico y el azufre elemental se forma a partir de iones sulfuro, simultáneamente.

Posteriormente, ocurre una reacción de tipo A, formando FeS. Un ejemplo de este tipo de reacciones:



El envejecimiento posterior a la reacción de mackinawita y azufre elemental en las condiciones adecuadas puede resultar la formación de pirita [148].



## OBJETIVOS

### General

- Sintetizar y caracterizar los catalizadores sin reducir y reducidos de hierro y cromo soportados sobre SBA-15 para verificar la actividad catalítica en la conversión de 2-propanol y en la descomposición de  $H_2S$  con la finalidad de obtener hidrógeno.

### Específicos

- Sintetizar la sílice mesoporosa del tipo SBA-15 como soporte de los catalizadores.
- Obtener catalizadores de hierro y cromo soportados en la SBA-15 por medio del método de impregnación a volumen incipiente.
- Caracterizar los soportes y catalizadores por diversas técnicas: difracción de rayos X (DRX), adsorción de  $N_2$  a 77 K, espectroscopia de absorción atómica (AA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopia electrónica de transmisión por barrido (STEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia ultravioleta visible (reflectancia difusa), reducción a temperatura programada (TPR) y conversión de 2-propanol.
- Diseñar y construir el sistema para llevar a cabo la conversión de 2-propanol.
- Diseñar y construir el sistema para llevar a cabo la reacción de descomposición del  $H_2S$ .
- Verificar la actividad catalítica de los catalizadores reducidos y sin reducir de hierro y cromo en SBA-15 en la conversión de 2-propanol.
- Verificar la actividad catalítica de los catalizadores reducidos y sin reducir de hierro y cromo en SBA-15 en la descomposición de  $H_2S$ .

## CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

### II.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para la preparación de la sílice mesoporosa SBA-15 se muestran en la Tabla II.1 y en la Tabla II.2 se muestran los reactivos que han sido empleados para preparar los catalizadores.

**Tabla II.1.** Reactivos utilizados para la preparación del soporte.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Pluronic P123	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	98%	Sigma-Aldrich
Silicato de sodio	$\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	98%	J.T. Baker
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98%	J.T. Baker

**Tabla II.2.** Reactivos utilizados para la preparación de catalizadores.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cromo (III) nonahidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.0%	Sigma-Aldrich

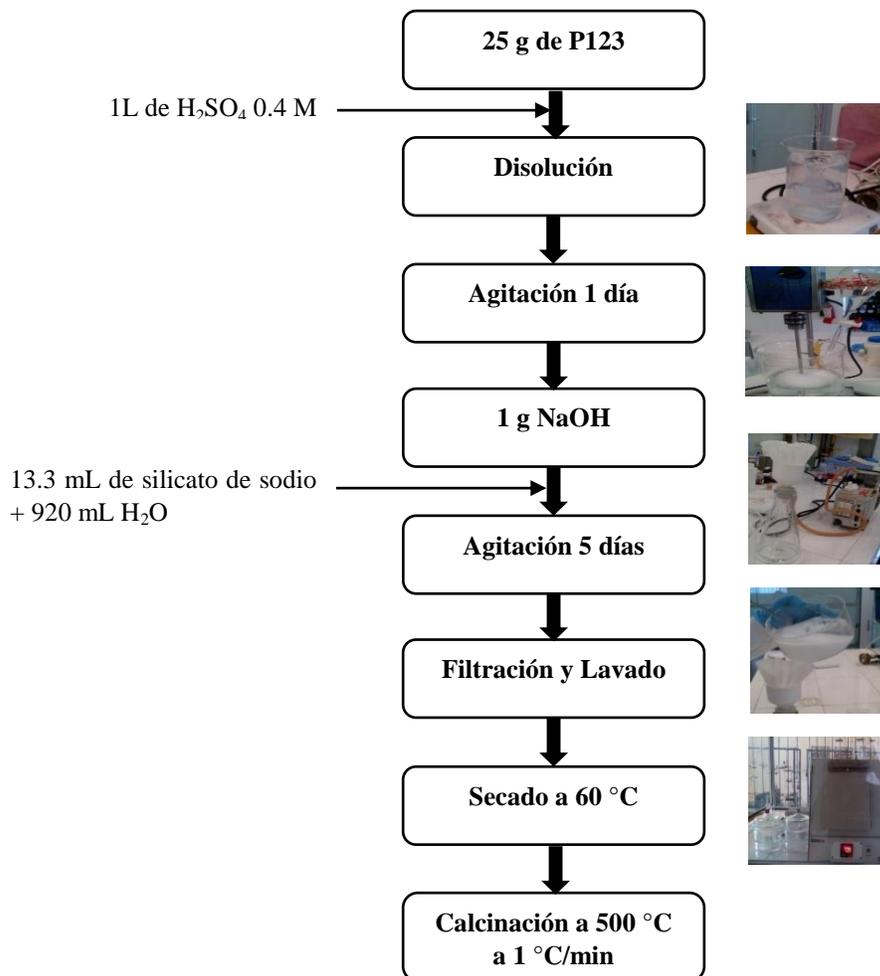
Los gases que han sido empleados en este trabajo se muestran en la Tabla II.3.

**Tabla II.3.** Gases utilizados en pruebas catalíticas.

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	99.999 %	INFRA
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	99.95 %	INFRA
Argón	Ar	99.998%	INFRA
H <sub>2</sub> S-N <sub>2</sub>	5% de H <sub>2</sub> S-95 %N <sub>2</sub>		INFRA

## II.2 Síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15

La preparación del soporte SBA-15 se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Gómez-Cazalilla y colaboradores [151]. Se disolvieron 25 g de Pluronic 123 en un litro de una disolución de ácido sulfúrico 0.4 M y se agitó esta solución durante un día hasta obtener una solución clara. Posteriormente se adicionó 1g de NaOH se dejó agitar y se le agregó lentamente 13.3 mL de silicato de sodio con 66.4 mL de agua, la agitación se mantuvo durante 5 días, a temperatura ambiente y el pH fue 0.2. El sólido obtenido fue separado por filtración, lavado con agua destilada y secado 12 h a 60 °C. Finalmente el material fue calcinado con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta una temperatura de 550 °C, esta temperatura se mantuvo durante 6 horas. Este proceso se resume en la Figura II.1.



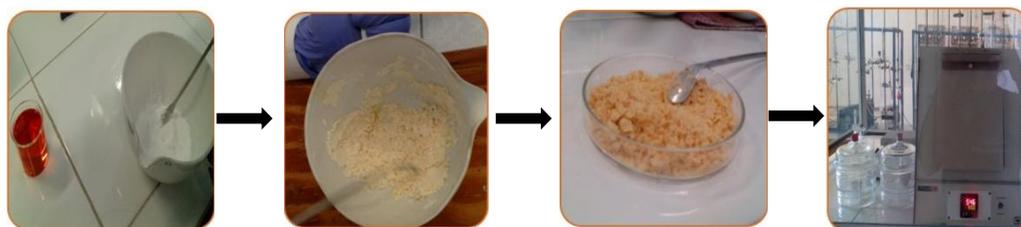
**Figura II.1.** Esquema de la síntesis del soporte.

### II.3 Preparación de catalizadores

Para preparar los catalizadores se utilizó como soporte la sílice mesoporosa SBA-15 por medio de método de impregnación a volumen incipiente. Primero se midió el volumen de impregnación para el soporte, se adicionó lentamente etanol sobre una cantidad determinada de material hasta que éste quedo totalmente cubierto por el líquido. Para el caso de la SBA-15, el volumen incipiente fue 5.5 mL/g de etanol.

En el volumen incipiente determinado, se disolvió cierta cantidad de sales de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y se humedeció el sólido lentamente con la disolución, se agitó con una espátula con la finalidad de conseguir una distribución homogénea en el soporte.

Posteriormente los materiales se dejaron secar en una estufa durante 12 h a  $80^\circ\text{C}$  y después se calcinaron a  $550^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , manteniendo esa temperatura durante 5 h. Se obtuvieron catalizadores de hierro y cromo con diferente peso de metal de 2, 5 y 10 % (Figura II.2).



**Figura II.2.** Procedimiento de síntesis de catalizadores.

## II.4 Caracterización

El soporte y los catalizadores obtenidos se caracterizaron con las siguientes técnicas:

### II.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X permite caracterizar la estructura periódica o red cristalina de los catalizadores. Puesto que cada sustancia cristalina produce un difractograma único, esta técnica puede emplearse para la identificación de diferentes fases cristalográficas [152]. Las medidas por difracción de rayos X del soporte y los catalizadores se registraron usando un difractómetro marca Bruker, modelo Discover D8, se usó una radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una radiación con una longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ . Las mediciones a bajo ángulo se realizaron de  $0.6^\circ$  a  $5^\circ$  y las de amplio ángulo fueron tomadas de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . El tubo trabajó a  $40 \text{ kV}$  y  $30 \text{ mA}$ .

#### **II.4.2 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K**

Las propiedades texturales de los sólidos se obtuvieron con las mediciones de las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando un Micromeritics ASAP 2020 para los catalizadores de hierro y un Autosorb-1C-MS para los catalizadores de cromo. Estos fueron desgasificadas a 200 °C durante 12 h. La superficie fue obtenida usando la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la distribución de los poros fue calculada utilizando el método Barrer-Joyner-Halenda (BJH) usando la rama de desorción de N<sub>2</sub>.

#### **II.4.3 Espectroscopia de absorción atómica (AA)**

El contenido de hierro en los catalizadores se determinó por espectroscopia de absorción atómica utilizando un espectrómetro marca GBC modelo 932AA. Los catalizadores de hierro soportados se disolvieron en una mezcla de HF y HCl hasta una disolución completa y fueron tratadas según los métodos convencionales de esta técnica.

#### **II.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y Microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM)**

El estudio cualitativo de la morfología superficial y la determinación de la composición elemental superficial de los catalizadores se realizó mediante imágenes obtenidas de un Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JSM-7800F. El análisis de morfología por SEM se obtuvo con electrones secundarios utilizando voltajes de 15 y 30 kV con una distancia de trabajo de 10 mm. El análisis elemental de la composición de la superficie se realizó utilizando la espectroscopia de dispersión de energía se realizó con los rayos X (EDS) procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones utilizando un voltaje de 15 kV. El análisis de la microscopía electrónica de transmisión por barrido se realizó utilizando un voltaje de 30 kV.

#### **II.4.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)**

Para determinar la información estructural se utilizó el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se realizaron en un espectrofotómetro Varian Excalibur en un rango de número de onda entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . El material se analizó disolviendo 1 mg de este con 150 mg de KBr.

#### **II.4.6 Espectroscopia Ultravioleta Visible (reflectancia difusa)**

El equipo empleado para en esta técnica fue un espectrofotómetro Varian Cary 5000 Scan UV-Vis-NIR provisto de un accesorio de esfera integradora de reflectancia difusa. Los espectros de hierro se registraron mediante los valores de la función de Kubelka-Munk,  $F(R)$ , en el intervalo 200-800 nm. En el caso de los espectros de los catalizadores de cromo soportados los valores de la función de Kubelka-Munk  $F(R)$  fueron obtenidos en el rango de 200-1900 nm. Se realizó la deconvolución Gaussiana de los espectros UV-Vis de los catalizadores de hierro y cromo soportados en SBA-15.

#### **II.4.7. Reducción térmica programada de $\text{H}_2$ (TPR- $\text{H}_2$ )**

El análisis de TPR- $\text{H}_2$  se realizó colocando 80 mg de catalizador en un reactor de cuarzo en forma de U, conectado, por un lado, a la entrada de gas, y por otro a un cromatógrafo de gases, esté reactor se introdujo en un horno tubular de temperatura programable. Antes del análisis los catalizadores fueron pretratados in situ con  $\text{O}_2$  (velocidad de flujo= 60 mL/min) a 550 °C durante 4h. Después de enfriar los catalizadores con  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente, la muestra del catalizador se expuso a un flujo de ( $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 20% de  $\text{H}_2$  a 100 mL/min), elevando la temperatura desde 25 hasta 600 °C para los catalizadores de cromo, mientras que, 1000 °C para los catalizadores de hierro a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para eliminar el agua que se formó en el proceso de reducción se colocó una trampa fría hielo-sal (-23 °C). El consumo de  $\text{H}_2$  se detectó por la diferencia de conductividad térmica y un cromatógrafo de gases marca Varian CP 3800, equipado con un TCD y una columna empacada Hayesep D (malla 80/100) con dimensiones 2.74 m x 0.317 cm. Las condiciones de trabajo en el

cromatógrafo de gases fueron las siguientes: temperatura de inyector: 70 °C, temperatura de columna: 80 °C y temperatura de detector: 100 °C.

#### **II.4.8 Actividad catalítica de la conversión de 2-propanol**

Con la finalidad de realizar pruebas de acidez y basicidad a los catalizadores sintetizados se realizó la reacción catalítica de la descomposición de 2-propanol. Antes de la actividad catalítica, los materiales fueron activados por dos formas. En la primera forma los materiales fueron activados a 300 °C por 2 h con N<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 60 mL/min. En el segundo camino, los materiales fueron reducidos previamente con un flujo H<sub>2</sub>/Ar con una velocidad de flujo de 100 mL/min por 2 horas a 600 °C. Después los materiales fueron enfriados a 300 °C en un flujo de N<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 60 mL/ min.

El método que se utilizó para llevar a cabo la reacción se describe a continuación. Primero se colocaron 30 mg de catalizador en un reactor y se calentó a una velocidad de 2 °C/min hasta una temperatura de 300 °C con un flujo de N<sub>2</sub>, esta temperatura se mantuvo durante 2 horas. Después de la activación, se cortó el flujo de N<sub>2</sub> para el catalizador y se hizo pasar a través de un saturador, con 2-propanol, el cual, está sumergido dentro de un dewar que contiene agua a 14 °C. Una vez que el N<sub>2</sub> entró en contacto el 2-propanol, se hicieron 3 inyecciones de este gas en el cromatógrafo, sin que hubiese pasado por el catalizador, para determinar su concentración inicial. Después de obtener la concentración inicial del 2-propanol, el reactor fue alimentado con la corriente de 2-propanol con una velocidad de 60 mL/min. Pasado el tiempo de contacto de 2 minutos entre gas y el catalizador, se realizó la primera inyección hacia el cromatógrafo de gases para determinar la presencia de acetona o propeno, según las propiedades ácidas o del catalizador. Para realizar este análisis se diseñó y se construyó el sistema catalítico para llevar a cabo la reacción.

##### **II.4.8.1 Diseño y construcción del sistema catalítico para la conversión de 2-propanol**

En la Figura II.3 se muestra el sistema catalítico, éste consta de: un saturador de 2-propanol, un reactor, horno, un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL conectado en línea, provisto de un detector de ionización de flama (FID) y una columna empacada Porapak N (malla 80-100).

El área cromatográfica de cada compuesto se corrigió dividiendo entre un factor de respuesta. Se utilizaron los siguientes factores de respuesta o sensibilidad relativa: 2-propanol (0.53), acetona (0.49) y propeno (1) [153,154]. Posteriormente, se calculó el porcentaje de conversión para cada producto (%C) con la siguiente ecuación:

$$\%C_i = \frac{Ac_i}{\sum_i^n Ac_i} \times 100$$

donde:

$\%C_i$  = porcentaje de cada producto.

$Ac_i$  = área corregida de cada compuesto.

$\sum_i^n Ac_i$  = Suma de todas las áreas corregidas de cada compuesto.

Después se calculó la velocidad de la reacción con la siguiente ecuación:

$$V = \left( \frac{F}{22400} \right) \left( \frac{P}{760} \right) \left( \frac{273}{T} \right) \left( \frac{1000}{m} \right) \left( \frac{\%C_i}{100} \right)$$

donde:

$V$  = velocidad de conversión (mol/min).

$F$  = flujo de gas (mL/min).

$P$  = presión parcial del reactivo en el saturador a 14 °C = 23.1 torr.

$T$  = temperatura (°C).

$m$  = masa del catalizador (mg).

$\%C_i$  = porcentaje de cada producto.

Finalmente se calculó la selectividad con la siguiente fórmula:

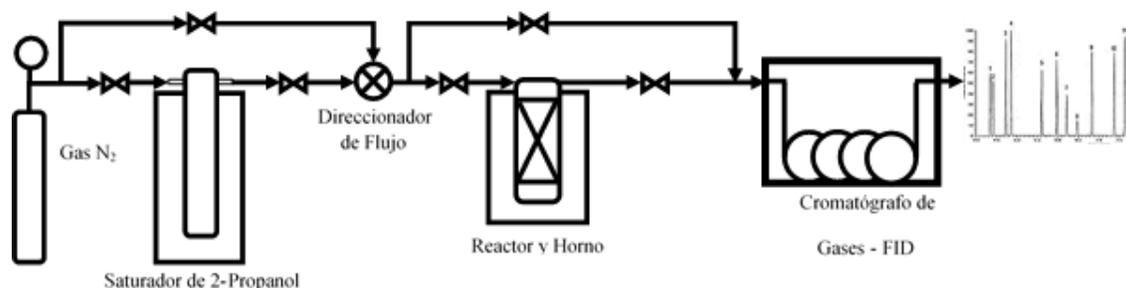
$$\%S = \frac{\%C_i/M_i}{\sum_{i=1}^n \left( \%C_i/M_i \right)}$$

donde:

$\%S$  = selectividad de cada producto.

$\%C_i$  = porcentaje de cada producto.

$M_i$  = masa molar de cada compuesto.

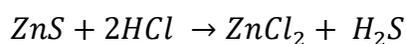


**Figura II.3.** Diagrama del sistema catalítico de la conversión de 2-propanol.

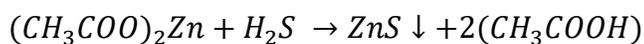
## II.5 Diseño y construcción del sistema catalítico para la descomposición del H<sub>2</sub>S.

### II.5.1 Producción de H<sub>2</sub>S y pruebas para elegir el tren de absorbedores

Se produjeron 52 mL de H<sub>2</sub>S, se colocó dentro de un matraz 0.2271 g de ZnS. Después en un tubo capilar se colocaron 5 mL de una solución de 6M de HCl y se purgó el sistema con un flujo de N<sub>2</sub>. Posteriormente se dejó caer gota a gota el HCl sobre el ZnS. El gas se produjo de acuerdo con la siguiente reacción:



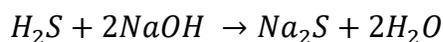
El gas producido se desplazó con N<sub>2</sub> y se absorbió primero en una disolución del 2% de acetato de zinc y se obtuvo un precipitado blanco de acuerdo con la siguiente reacción:



Después el gas se absorbió en una disolución al 5% de CuSO<sub>4</sub> y se produjo un precipitado de color negro.



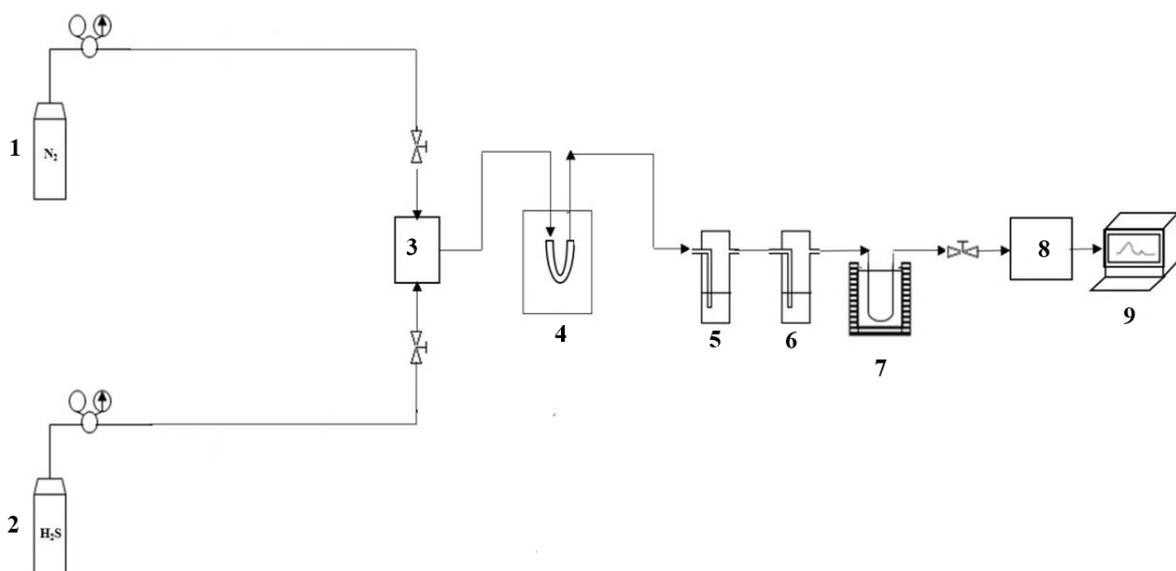
Por cuestiones de seguridad, se utilizó una solución al 6% de NaOH para neutralizar el H<sub>2</sub>S que no logró absorberse.



Finalmente, los precipitados obtenidos se secaron a 65 °C y se pesaron con la finalidad de obtener estequiométricamente la cantidad de H<sub>2</sub>S absorbido en cada disolución.

### **II.5.2 Diseño del sistema catalítico para la descomposición de H<sub>2</sub>S**

Se realizó el diseño y la construcción del sistema catalítico para la descomposición del H<sub>2</sub>S (Figura II.4). Para obtener H<sub>2</sub> puro a la salida del reactor, el sistema cuenta con dos absorbedores uno de acetato de zinc [59] y otro de sulfato de cobre que se utilizaron para atrapar el H<sub>2</sub>S que no reaccionó. Además de un recipiente de silica y alúmina para absorber las moléculas de agua que fueron arrastradas de la corriente gaseosa desde los absorbedores y para evitar que llegaran al cromatógrafo de gases. Por cuestiones de seguridad, se utilizó una solución al 6% de NaOH al final del cromatógrafo para neutralizar el H<sub>2</sub>S que no logró absorberse [155].



1. Tanque de N<sub>2</sub>, 2. Tanque de H<sub>2</sub>S, 3. Mezclador, 4. Reactor, 5. Absorbente de acetato de zinc, 6. Absorbente de sulfato de cobre, 7. Sílica y alúmina, 8. Cromatógrafo de gases, 9. Computadora.

**Figura II.4.** Diagrama del sistema catalítico de la descomposición de H<sub>2</sub>S.

### II.5.3 Reacción catalítica para la descomposición del H<sub>2</sub>S

La reacción catalítica se llevó a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U. Se colocaron 100 mg de catalizador en el reactor y se colocó en el interior de un horno de temperatura programable. Se realizó la descomposición catalítica de H<sub>2</sub>S en catalizadores de hierro y cromo reducidos. Previamente los catalizadores que se redujeron *in-situ* con un flujo de H<sub>2</sub>/Ar (20% de H<sub>2</sub>) a 100 mL/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reducción del metal utilizado. Después, la temperatura del horno se llevó a la temperatura de reacción deseada y una vez alcanzada, se pasó una corriente de 20.6 mL/min de H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub> (5% de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 60.7 mL/min de N<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> producido durante la reacción catalítica se analizó en un cromatógrafo de gases marca Varian CP 3800, equipado con un TCD y una columna empacada Hayesep D (malla 80/100). Las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes: Temperatura del inyector 150 °C, temperatura de la columna 100 °C, temperatura del detector 150 °C.

Se determinó el porcentaje de conversión de H<sub>2</sub> en la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S en los catalizadores reducidos de hierro y cromo utilizando la siguiente metodología:

1.- Se corrigieron las áreas cromatográficas de los compuestos obtenidos con los siguientes factores de respuesta para el N<sub>2</sub> =1 [153] y para el H<sub>2</sub> =9.52 [156], utilizando la siguiente ecuación:

$$A_c = \frac{A_{Crom}}{FR_D}$$

$A_c$  : Área cromatográfica corregida

$A_{Crom}$  : Área cromatográfica

$FR_D$  : Factor de respuesta

2.- Se normalizaron las áreas y se calculó el porcentaje molar para el hidrógeno y para el nitrógeno:

$$\% \text{ molar } CG_i = \frac{A_{Ci}}{\sum_i^n A_{Ci}}$$

$\% \text{ molar } CG_i$  = Porcentaje molar cromatográfico

$A_{Ci}$  = Área corregida del compuesto  $i$

$\sum_i^n A_{Ci}$  = suma de las áreas corregidas

3.- Se calcularon los rendimientos molares de H<sub>2</sub> obtenidos de la descomposición de H<sub>2</sub>S, considerando que por cada mol de H<sub>2</sub>S que reacciona se obtiene un mol de H<sub>2</sub>.

$$\text{Rendimiento de } H_2 = V_i \text{ molar de } N_2 \times \frac{\% \text{ molar } CG H_2}{\% \text{ molar } CG N_2}$$

$\text{Rendimiento de } H_2 = \text{moles de } H_2 \text{ producido } \left( \frac{\text{mol}}{\text{min}} \right)$

$V_i$  molar de  $N_2$  = velocidad molar de  $N_2$  en la entrada del reactor ( $mol/min$ )

% molar CG  $H_2$  = porcentaje molar cromatográfico del  $H_2$

% molar CG  $N_2$  = porcentaje molar cromatográfico del  $N_2$

4.- Finalmente se calcularon los porcentajes de conversión de hidrógeno con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ conversión } H_2 = \frac{\text{Rendimiento de } H_2}{Ni H_2S}$$

% conversión  $H_2$  = porcentaje de conversión de  $H_2$

Rendimiento de  $H_2$  = moles de  $H_2$  producido

$Ni H_2S$  = moles de  $H_2S$  iniciales

### II.5.3.1 Análisis cinético de la descomposición del $H_2S$

Se determinaron los parámetros cinéticos: orden de reacción, constante de velocidad y energía de activación de los catalizadores de hierro y cromo reducidos. Se utilizó el método integral para determinar el orden global de la reacción catalítica y la constante de velocidad. Se usó la siguiente ecuación para determinar la velocidad de reacción:

$$-r_{H_2S} = k[H_2S]^n$$

donde:

$r_{H_2S}$  = velocidad de reacción

$k$  = constante de velocidad

$[H_2S]$  = concentración de sulfuro de hidrógeno

$n$  = orden de reacción

La energía de activación se calculó utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

donde:

$E_a$  = energía de activación  $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$

$A$  = Factor de frecuencia

$R$  = constante de gases ideales

$T$  = temperatura (K)

## CAPÍTULO III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La serie de catalizadores obtenidos por el método de impregnación a volumen incipiente de cromo soportados en SBA-15 (xCrSBA-15) y hierro soportados en SBA-15 (xFeSBA-15) para estudiar la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S, se presentan en la Tabla III.1:

**Tabla III.1.** Catalizadores evaluados para la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S.

Porcentaje de metal (%)	Catalizadores	
	Cromo	Hierro
2	2CrSBA-15	2FeSBA-15
5	5CrSBA-15	5FeSBA-15
10	10CrSBA-15	10FeSBA-15

### III.1. Caracterización de los catalizadores de cromo soportados en SBA-15 (xCrSBA-15)

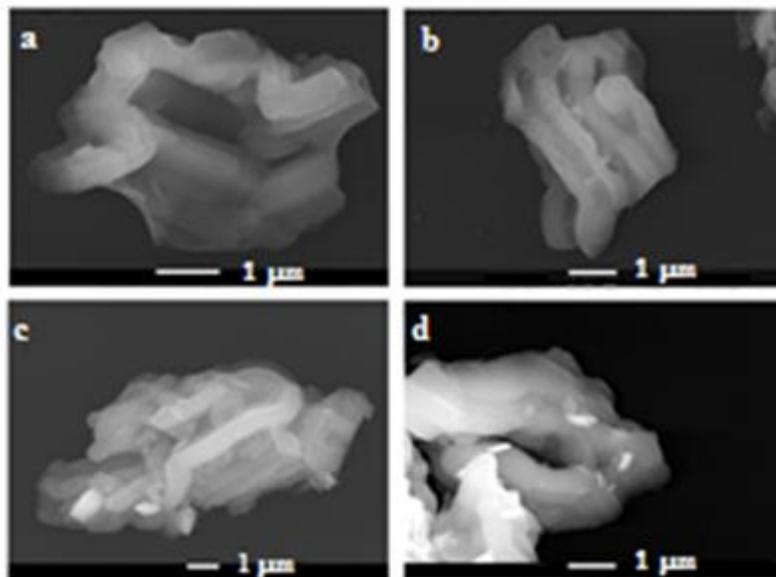
En la Figura III.1 se muestran los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 sintetizados. Se observa que los catalizadores presentaron diferentes colores: el material 2CrSBA-15 presentó un color amarillo claro, el 5CrSBA-15 un color verde y 10CrSBA-15 presentó un color verde oscuro. La diferencia de colores en los catalizadores indica la presencia de diferentes especies de cromo en los materiales [157]. La coloración del material 2CrSBA-15 indica la presencia de la especie Cr<sup>6+</sup> (cromato o policromato), debido a la rápida oxidación del Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>6+</sup> en la disolución de la sal del nitrato con el agua antes de ser impregnada [158], mientras que el color verde de los materiales 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 es un color característico de la presencia de especies Cr<sup>3+</sup> como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [159].



**Figura III.1.** Catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 sintetizados.

### III.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

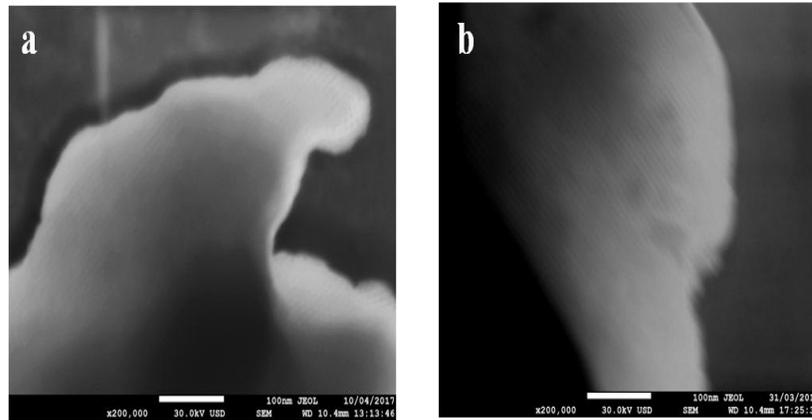
Las micrografías del soporte mesoporoso tipo SBA-15 y de los catalizadores sintetizados del 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 se muestran en la Figura III.2. Se observa que el soporte exhibe una morfología típica de cadenas largas de varios micrómetros de longitud y entre 200 y 600 nm de diámetro (Figura III.2a). Mientras que los catalizadores 2CrSBA-15 y 5CrSBA-15 (Figuras III.2b y III.2c) presentan la morfología tipo cadena que se divide en subunidades separadas tipo banana. El catalizador 10CrSBA-15 muestra la presencia de pequeñas barras que forman partículas esféricas irregulares con estructuras de poro tipo agujero de gusano (Figura III.2d) [160-162]. Los cambios en la morfología de los materiales podrían estar asociados con las fuertes interacciones entre el nitrato de cromo y la sílice, durante la calcinación del precursor de cromo con oxígeno a 550 °C. Estos resultados coinciden con el trabajo de Wang y colaboradores [160], ellos proponen que el nitrato de cromo interactúa con el Si-OH de la SBA-15 para formar enlaces Si-O-Cr y Cr-O-Cr provocando el debilitamiento de los enlaces Si-O-Si y la ruptura de cadenas largas interconectadas para formar posteriormente cristales de  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al aumentar la carga de cromo. También se observa que en el catalizador 2CrSBA-15 existen partículas de óxido de cromo dispersas en el soporte mientras que en 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 contienen cristales de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> brillantes en forma de aguja y en forma de cubo [163].



**Figura III.2.** Micrografías SEM de la (a) SBA-15 y los catalizadores (b) 2CrSBA-15, (c) 5CrSBA-15 y (d) 10CrSBA-15.

### **III.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM)**

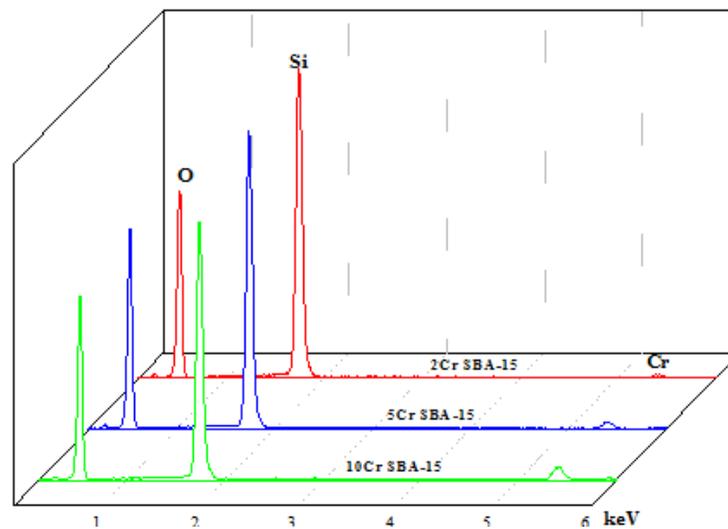
En las micrografías STEM del soporte y del catalizador 5CrSBA-15 (Figura III.3) se observan canales uniformes de poros ordenados de largo alcance y direcciones paralelas. Se observa que el catalizador 5CrSBA-15 mantiene los canales mesoporosos después de la impregnación de la sal. Por lo tanto, este resultado confirma que la estructura del soporte no se ve afectada por el incremento de carga de cromo en la superficie del soporte SBA-15.



**Figura III.3.** Micrografías STEM de la (a) SBA-15y (b) 5CrSBA-15.

### III.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

En la Figura III.4 se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores sintetizados, se observan picos correspondientes al Si, O y Cr. También, la señal de Cr aumenta con el incremento del contenido de Cr en los catalizadores.



**Figura III.4.** Espectros EDS de los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.

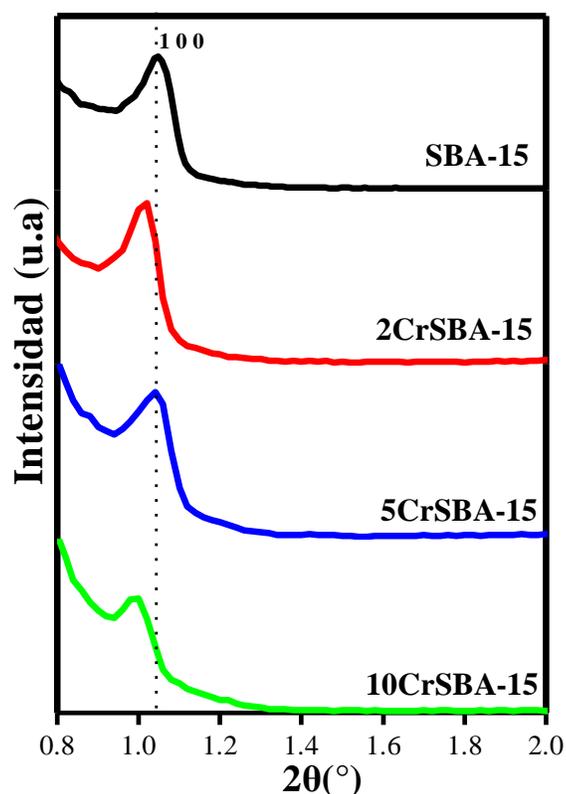
En la Tabla III.2 se presentan los porcentajes máxicos superficiales de los catalizadores sintetizados obtenidos a partir de EDS. Se observa que existe una buena concordancia entre el contenido experimental y el contenido de cromo teórico por lo que el método de impregnación es adecuado para los fines propuestos.

**Tabla III.2.** Porcentaje de carga másica de catalizadores obtenida a través de EDS.

<b>Catalizador</b>	<b>Carga de Cr (%)</b>	<b>Carga EDS de Cr (%)</b>
2CrSBA-15	2	1.98
5CrSBA-15	5	4.59
10CrSBA-15	10	9.20

#### **III.1.4. Difracción de rayos X (DRX)**

En la Figura III.5 se muestran los difractogramas de rayos X a bajo ángulo del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15. A bajos ángulos en todos los catalizadores se observa un pico de difracción cercano a  $1^\circ$ , el cual es indexado a una estructura hexagonal típica de SBA-15 con canales mesoporosos ordenados atribuido a un plano de difracción (1 0 0) [121]. Con el aumento de la carga de cromo, la intensidad del pico (1 0 0) se debilita como resultado del bloqueo parcial de los poros de la sílice mesoporosa tipo SBA-15 y la disminución del orden de largo alcance de la porosidad dispuesta hexagonalmente [160]. En todos los catalizadores, se observa un ligero desplazamiento del pico principal hacia bajos ángulos, este resultado se atribuye a un ligero cambio en la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) comparada con el soporte debido a una expansión de la estructura del material [164]. Los parámetros estructurales de los catalizadores (Tabla III.3) muestran una disminución de la constante de la celda unitaria ( $a_0$ ) y del espesor de la pared ( $e$ ). Un resultado similar ha sido reportado por Charan y colaboradores [164] quienes atribuyen la disminución de  $a_0$  a una posible interrupción en el mecanismo de crecimiento entre partículas a escala macroscópica, que está relacionado con el cambio en su estructura en los materiales para formar un arreglo de esferas.



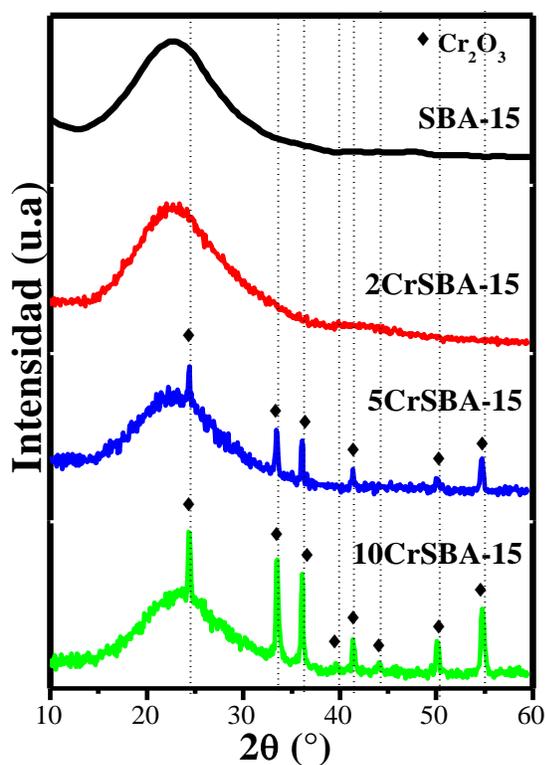
**Figura III.5.** Difractogramas de rayos X a bajos ángulos del SBA-15 y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.

**Tabla III.3.** Propiedades estructurales de los catalizadores xCrSBA-15.

Catalizadores	Distancia interplanar $d_{100}$ (Å)	Constante de celda unitaria $a_0$ (Å)	Ancho de pared $e$ (Å)
SBA-15	83.93	167.86	127.36
2CrSBA-15	86.81	100.23	58.13
5CrSBA-15	84.21	97.23	55.33
10CrSBA-15	88.62	102.23	61.43, 66.83

Los difractogramas de rayos X a altos ángulos de los catalizadores de cromo se muestran en la Figura III.6. Todos los catalizadores presentan un amplio pico de difracción en  $2\theta \sim 23.2^\circ$ , que corresponde a la  $\text{SiO}_2$  (componente de la SBA-15) [165]. El catalizador 2CrSBA-15 no muestra picos de difracción que se puedan asignar a fases de óxidos de cromo indicando que el

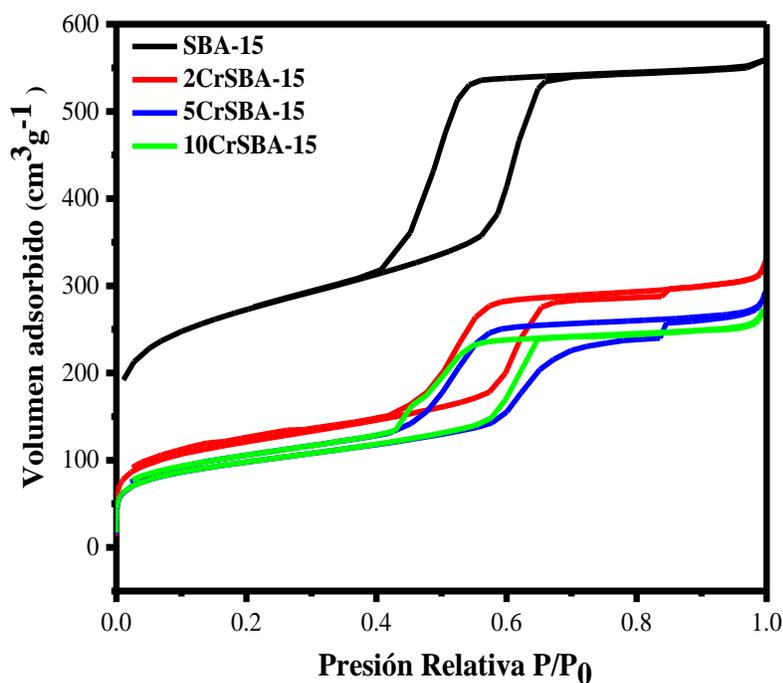
cromo está altamente disperso en el catalizador o que el tamaño de las partículas puede ser pequeño para ser detectado por XRD [163]. Mientras que los catalizadores 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentan picos de difracción a  $2\theta = 24.5^\circ, 33.6^\circ, 36.2^\circ, 39.7^\circ, 41.5^\circ, 44.2^\circ, 50.2^\circ$  y  $54.8^\circ$ , estos picos son similares al patrón estándar de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  del archivo de difracción de polvo JCPDS (tarjeta PDF 00-038-1479) [166], estos resultados coinciden con el observado en SEM (Figura III.2). Se observa además que la intensidad de los picos de difracción del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se incrementan con el contenido de cromo [104].



**Figura III.6.** Difractogramas a altos ángulos del soporte y los catalizadores xCrSBA-15.

### III.1.5. Fisisorción de Nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 a 77 K (Figura III.7) son del tipo IV y presentan lazos de histéresis tipo H1 característicos de los sólidos mesoporosos y presentan canales cilíndricos unidimensionales [121]. Las isotermas de adsorción-desorción  $N_2$  de los materiales presentan un lazo de histéresis extendido a presiones relativas muy bajas ( $P/P_0 < 0.3$ ), esto podría ser debido al cambio en la estructura porosa de los materiales, tal como el hinchamiento de una estructura no rígida [167,168]. La expansión de la estructura de los catalizadores también se observó en el análisis de difracción de rayos X de los materiales.



**Figura III.7.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 a 77 K.

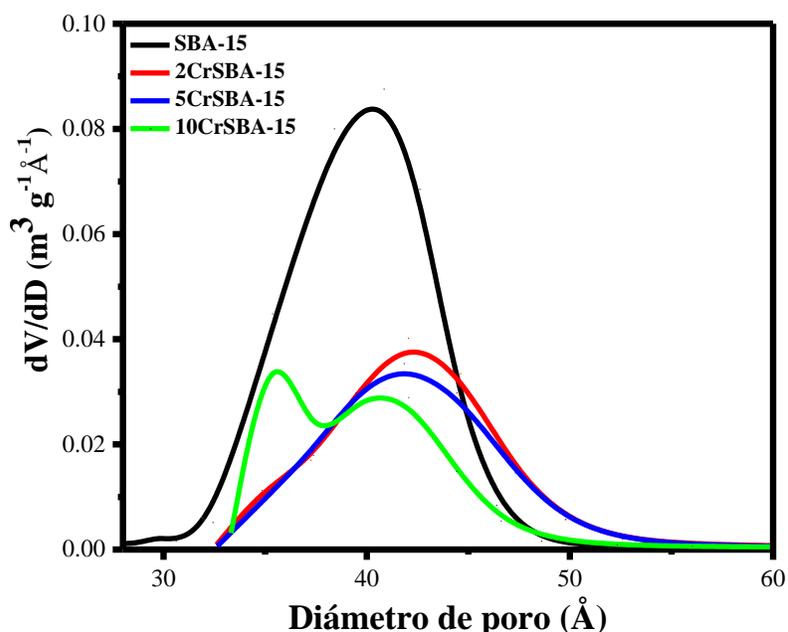
En la tabla III.4 se muestran los parámetros estructurales obtenidos a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno. La superficie específica y el volumen de poro disminuyen en comparación con el soporte debido a que algunos de los poros de la SBA-15 fueron

bloqueados por la presencia de óxidos de cromo, como se observa en el estudio de DRX (Figura III.6) [160].

**Tabla III.4.** Propiedades estructurales de los catalizadores xCrSBA-15.

<b>Catalizadores</b>	<b>Superficie específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
SBA-15	912.96	0.79	40.5
2CrSBA-15	419.21	0.47	42.1
5CrSBA-15	340.67	0.43	41.9
10CrSBA-15	340.67	0.40	40.8, 35.4

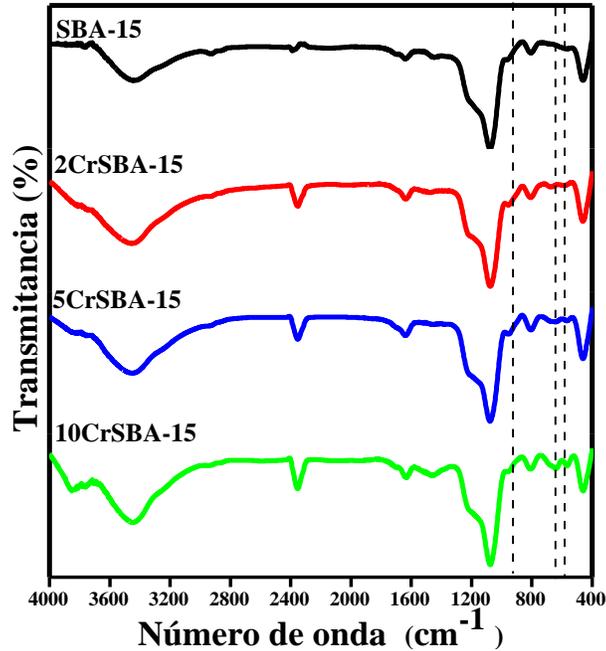
La distribución del tamaño de poros del soporte y los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura III.8. La SBA-15 presenta un diámetro de poro promedio de 40.5 Å, mientras que los materiales xCrSBA-15 muestran una disminución en la intensidad en la distribución del pico con respecto a la SBA-15, lo cual implica el bloqueo de los poros. Los catalizadores 2CrSBA-15 y 5CrSBA-15 muestran un ligero desplazamiento del pico principal hacia la derecha con respecto al soporte, es decir, hacia poros más grandes debido a un bloqueo por la presencia de Cr<sup>3+</sup> en las paredes del material ( $r_{aq}$  del Cr<sup>3+</sup> 0.6 Å [169]) en poros menores a 42 Å. Esta distorsión también es observada en los microporos y provoca en consecuencia de una histéresis de baja presión. El catalizador 10Cr SBA15 presenta dos picos 40.8 Å and 35.4 Å, este resultado es atribuido a un cambio en la estructura por la presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en mayor concentración [161].



**Figura III.8.** Distribución de tamaño de poro de la SBA-15 y los catalizadores xCrSBA-15.

### III.1.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura III.9 muestra los espectros FT-IR del soporte y los catalizadores. Se observa una banda ancha a  $3410\text{ cm}^{-1}$  que representa los grupos Si-OH en la superficie del soporte [168], mientras que la banda a  $1620\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de flexión del agua absorbida [171]. Otra banda a  $1085\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1200\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los enlaces Si-O-Si. Mientras que las bandas a  $795\text{ cm}^{-1}$  y  $460\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la flexión del grupo O-Si-O [172]. Otra banda aparece a  $964\text{ cm}^{-1}$  y es asignada a la vibración de los grupos Si-O en Si-OH [171]. Se observa un cambio de banda de  $964\text{ cm}^{-1}$  a  $959\text{ cm}^{-1}$  en los catalizadores xCrSBA-15, que es atribuida a defectos en los modos de estiramiento Si-O-M, donde  $M = \text{Cr}$  [171], debido a la presencia de cromatos en la superficie. Mientras que los materiales 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentan bandas en  $571$  y  $631\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ya reportadas [161, 171, 173], estos resultados coinciden con lo observado en difracción de rayos X (Figura III.6).

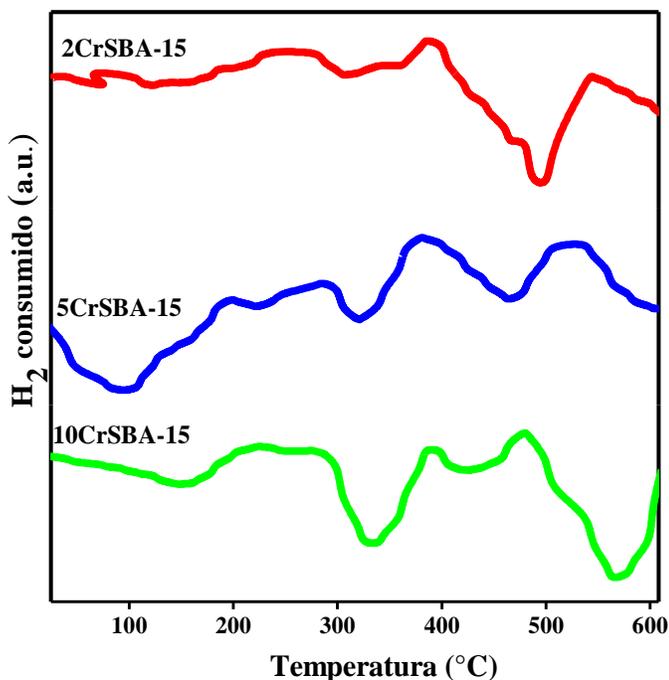


**Figura III.9.** Espectro de FT-IR de SBA-15 y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.

### III.1.7. Reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $H_2$ -TPR)

En los perfiles de  $H_2$ -TPR los catalizadores xCrSBA-15 presentan picos de consumo de  $H_2$  (Figura III.10), los cuales indican la presencia de varias especies de cromo. Se observa un pico pequeño cerca de 200 °C, el cual es atribuido a la reducción de  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{5+}$ . También a esa misma temperatura el  $CrO_3$  es fundido y se descompone a  $Cr_2O_3$  por desoxigenación [174]. Otro pico entre 280°C y 300 °C es atribuido a la reducción de  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{4+}$  y  $Cr^{3+}$ , este resultado Fouad [174] lo atribuye a la formación de  $Cr_2(CrO_4)_3$  por la descomposición térmica de  $CrO_3$ . Todos los materiales presentan un pico cercano a 390 °C, el cual es relacionado con la reducción de las especies de  $Cr^{6+}$  tales como mono, di, tri y tetracromatos aislados en la superficie del material. Shi y colaboradores asocian esta reducción a la presencia de  $Cr^{6+}$  soluble (especies de cromo que no están químicamente enlazadas con la SBA-15) tal como lo plantea Cavani [108,175]. En el catalizador 10CrSBA-15 se observa otro pico de consumo en la temperatura de 480 °C, sin embargo, en 5CrSBA-15 no se observa y sólo aparece como un pequeño hombro en 2CrSBA-15, este pico es atribuido a la reducción de  $Cr^{6+}$  a  $Cr^{3+}$  de la forma  $Cr_2O_3$  [108, 174,176]. Finalmente, en los catalizadores 2CrSBA-15 and 5CrSBA-15 se

observa un pico aproximadamente en 543 °C y sólo aparece como un pequeño hombro en 10CrSBA-15. Este pico ha sido reportado en materiales producidos por la adición de cromo durante la síntesis del soporte y es asociado a la reducción de los iones de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  injertados en la superficie de la sílice, por lo tanto, son difíciles de reducir [108,177]. También se ha atribuido a la reducción de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{2+}$ , durante la reducción de  $\text{CrO}_3$  [174].

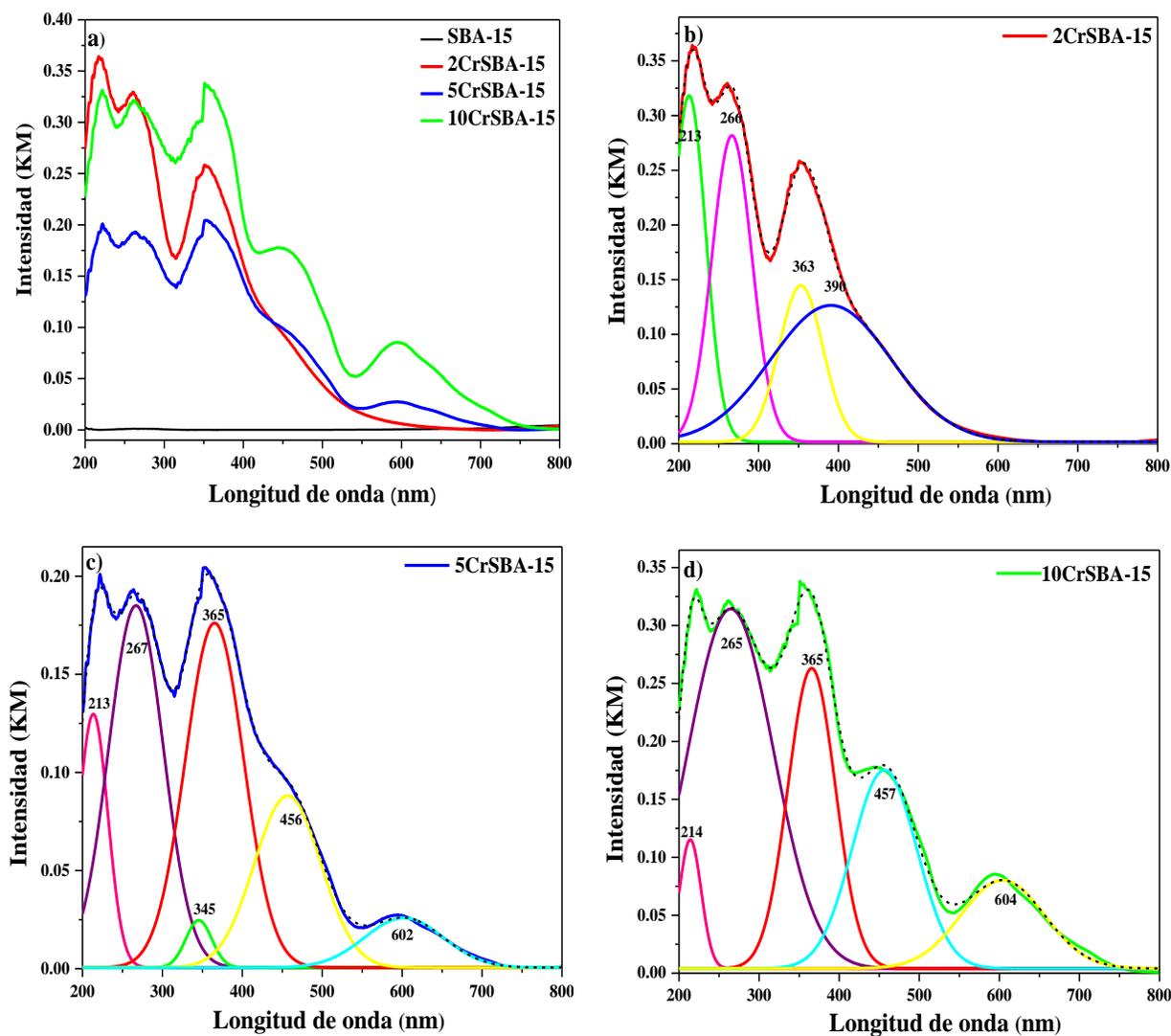


**Figura III.10.** Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.

### III.1.8. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa

La Figura III.11 muestra los espectros de los catalizadores de cromo y el soporte. El soporte presenta una banda característica a 220 nm [177]. Mientras que todos los espectros de los catalizadores de cromo presentan bandas atribuidas a especies de  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . Las bandas a 260 y 360 nm han sido encontradas en sílice modificada con cromo y son típicas de las especies de  $\text{Cr}^{6+}$  originadas por la transferencia de carga de las especies monocromato [178], estas bandas prevalecen más en el catalizador 2CrSBA-15 lo cual indica que estas especies son

las que predominan en el catalizador. Los catalizadores 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentan una banda en 455 nm y aumenta con el cromo debido a un incremento en el grado de polimerización de las especies de  $\text{Cr}^{6+}$  [178]. También presentan otra banda a 600 nm que corresponde a las especies de  $\text{Cr}^{3+}$  en las partículas de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [179-181].



**Figura III.11.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte y los catalizadores de 2CrSBA-15, 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15.

Se observa que en el catalizador 5CrSBA-15, la intensidad de las bandas de absorción 260 y 360 nm disminuyen con el incremento de cromo en la superficie, esto indica una disminución

de las especies de  $\text{Cr}^{6+}$  y un incremento de las especies de  $\text{Cr}^{3+}$ . Las especies de  $\text{Cr}^{3+}$  se producen después de exceder la cobertura de la monocapa del soporte [178].

Considerando el área bajo la curva de los espectros de UV-Vis (Tabla III.5) se pueden estimar los porcentajes de cromo. Los resultados muestran que todos los catalizadores tienen porcentajes altos de especies monocromato ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Mientras que los catalizadores 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentan porcentajes similares de especies de  $\text{Cr}^{3+}$ .

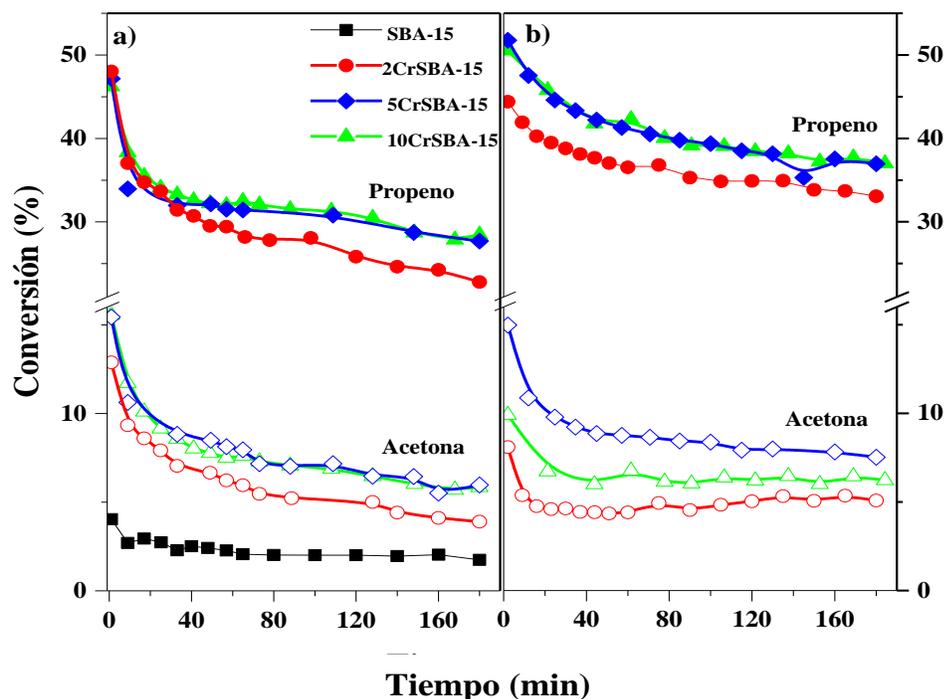
**Tabla III.5.** Porcentajes de especies de cromo en los catalizadores.

Catalizador	Monocromato	Especies (%)	
		di- and poly-cromato	$\text{Cr}^{3+}$
2CrSBA-15	100	0	0
5CrSBA-15	70.10	21.70	8.20
10CrSBA-15	64.29	22.03	13.67

### III.1.9. Determinación de la actividad catalítica con la conversión de 2-propanol

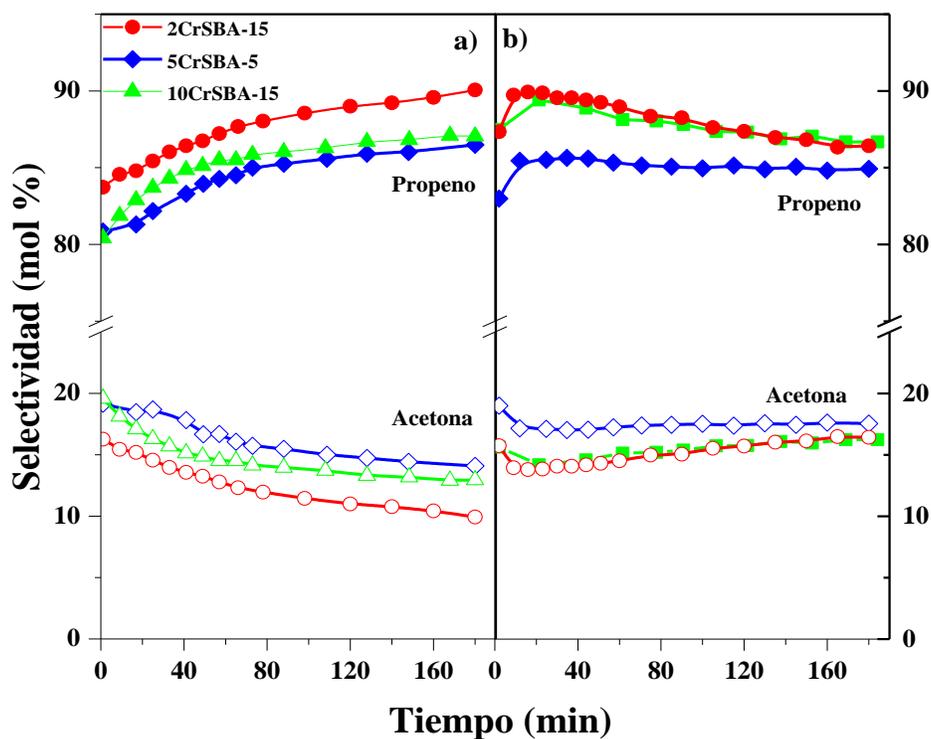
Se determinó la actividad catalítica de la reacción de la conversión de 2-propanol en los catalizadores sin reducir (xCrSBA-15) y reducidos (MxCrSBA-15). La Figura III.12 compara la conversión de 2-propanol hacia propeno y acetona en los materiales xCrSBA-15 (Figura III.12a) y en MxCrSBA-15 (Figura III.12b). En general todos los catalizadores tienen mayor carácter ácido debido a que presentan una mayor conversión hacia propeno, incluyendo el soporte. La superficie del soporte es ácida porque está relacionada con las condiciones de síntesis [109]. En el transcurso de la reacción catalítica el catalizador 2CrSBA-15 muestra una baja conversión hacia propeno y acetona, mientras que los materiales 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentan conversiones similares hacia ambos productos. La actividad catalítica está relacionada con la presencia de cromatos [177], por lo que, el alto contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no favorece la conversión. Por otro lado, la reducción de los materiales M5CrSBA-15 y M10CrSBA-15 no incrementa los porcentajes de conversión inicial, es decir, no mejora el carácter ácido del material, pero si, inhiben su desactivación debido a que se encuentran reducidos [182].

Los materiales xCrSBA-15 presentan una alta desactivación debido a los altos porcentajes de especies de  $\text{Cr}^{6+}$  o cromatos solubles que se deshidratan para formar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  determinado por UV-Vis (Figura III.14) por lo que son más susceptibles a envenenarse con la formación de carbón [183].



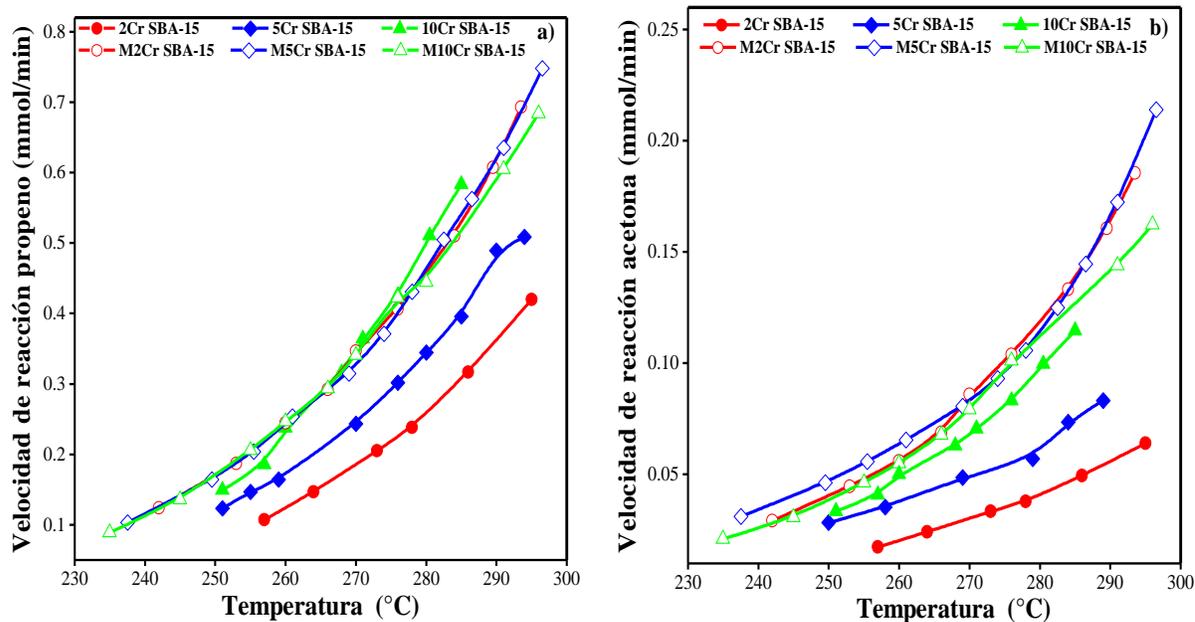
**Figura III.12.** Conversión de 2-propanol a propeno y acetona en materiales:  
a) no reducidos xCrSBA-15 y b) reducidos MxCrSBA-15.

En la Figura III.13 se muestra la selectividad de los catalizadores xCrSBA-15 y MxCrSBA-15 hacia propeno o acetona. Se observa que en los materiales xCrSBA-15 la selectividad hacia la formación de propeno aumenta con el tiempo (Figura III.13a) mientras que en MxCrSBA-15 la selectividad disminuye a pocos minutos de reacción (Figura III.13b). Sin embargo, con la acetona ocurre un comportamiento contrario en todos los catalizadores. La selectividad hacia las reacciones de deshidrogenación y deshidratación de 2-propanol en los catalizadores está relacionada con las especies de cromo presentes en ellos y fueron determinadas por las espectroscopias vibracional FT-IR y la espectroscopia de UV-Vis en los catalizadores después de ser usados en la reacción.

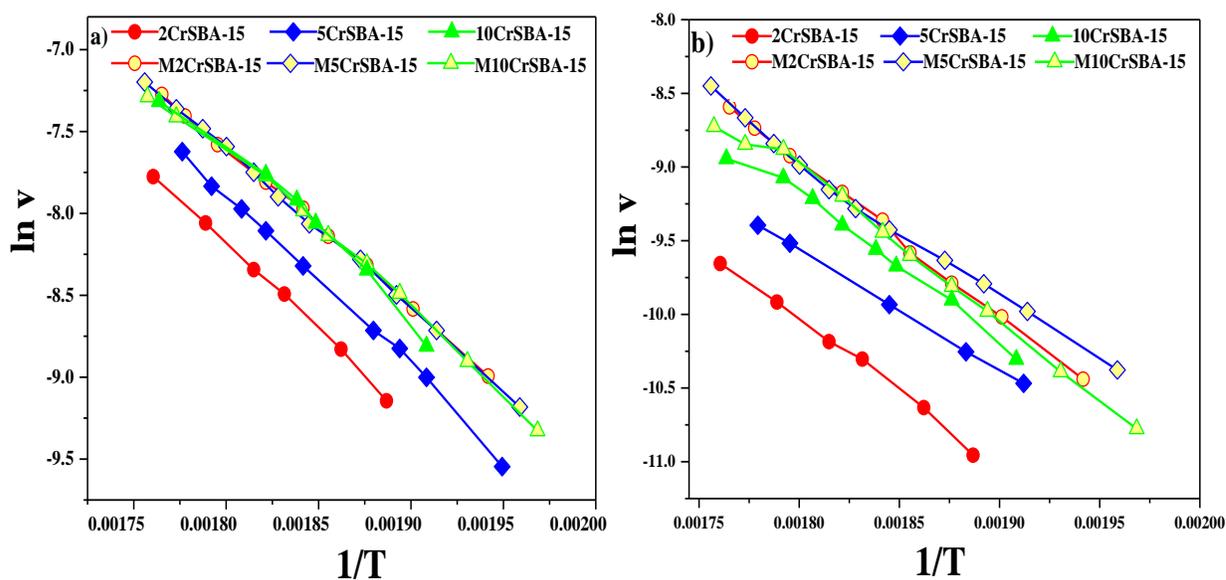


**Figura III.13.** Selectividad hacia la formación de propeno y acetona en materiales: no reducidos xCrSBA-15 y b) reducidos MxCrSBA-15.

La Figura III.14 muestra los cambios en la velocidad de la descomposición de 2-propanol en los catalizadores a diferentes temperaturas. La velocidad de la reacción hacia propeno (Figura III.14a) y la velocidad de reacción hacia acetona (Figura III.14b) en MxCrSBA-15 y 10CrSBA-15 es similar y es más alta que en 5CrSBA-15 y 2CrSBA-15. En la Tabla III.6 se muestra que la energía de activación hacia propeno (Figura III.15a) y acetona (Figura III.15b) es más pequeña para los catalizadores reducidos, estos resultados indican que estos materiales son más activos hacia la reacción de descomposición de 2-propanol.



**Figura III.14.** Velocidad de reacción hacia propeno (a) y hacia acetona en materiales (b) no reducidos xCrSBA-15 y reducidos MxCrSBA-15.



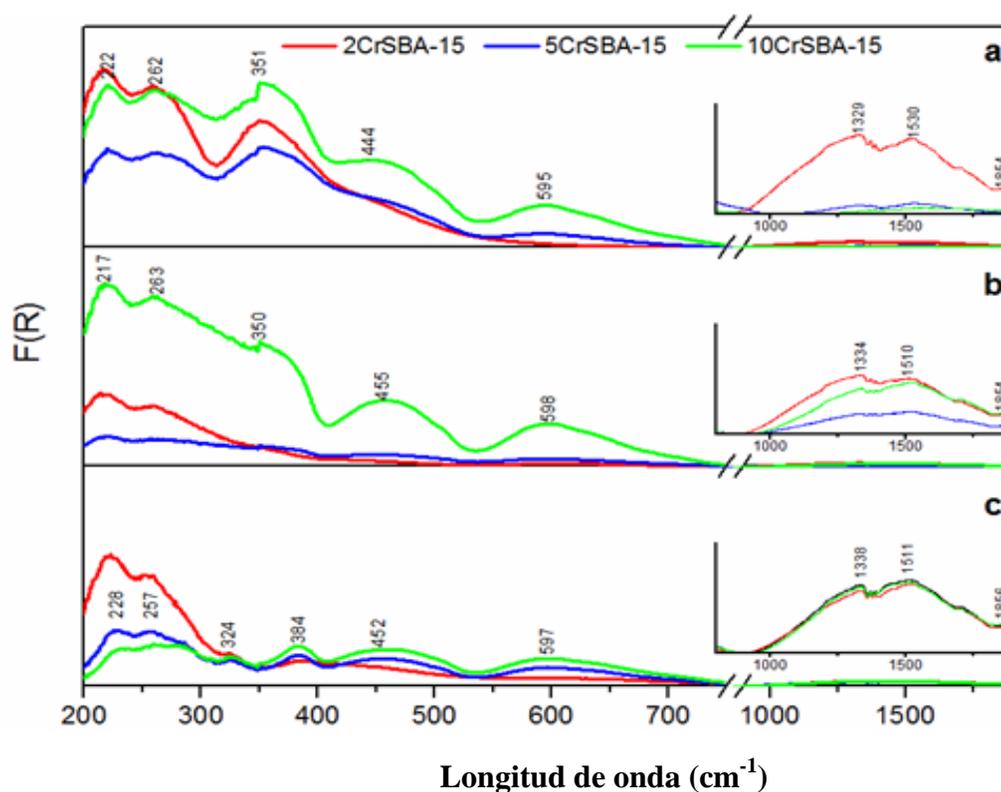
**Figura III.15.** Energía de activación hacia propeno (a) y hacia acetona en materiales (b) no reducidos xCrSBA-15 y reducidos MxCrSBA-15.

**Tabla III.6.** Comparación de la energía de activación ( $E_a$ ) en los catalizadores de Cr.

<b>Materiales</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	
	<b>Propeno</b>	<b>Acetona</b>
2CrSBA-15	84.73	97.67
5CrSBA-15	82.94	96.96
10CrSBA-15	75.35	90.83
M2CrSBA-15	76.23	88.70
M5CrSBA-15	76.38	88.33
M10CrSBA-15	76.95	89.30

### III.1.9.1. Espectroscopia UV-Visible de los materiales CrSBA-15 después de la reacción de conversión de 2-propanol.

En la Figura III.16 se muestran los espectros de los catalizadores CrSBA-15 después de ser usados en la reacción de conversión de 2-propanol. Los espectros de los catalizadores xCrSBA-15 (Figura III.16a) y MxCrSBA-15 (Figura III.16b) muestran bandas más definidas localizadas a 380 y 450 nm que corresponden a la transferencia de carga de las especies de  $\text{Cr}^{6+}$ . También presentan una mayor intensidad en la banda de las transiciones d-d del  $\text{Cr}^{3+}$  localizada aproximadamente a 600 nm, lo cual indica una reducción de  $\text{CrO}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [184,185]. Los catalizadores MxCrSBA-15 presentan sólo una banda a 324 nm que corresponde a las transiciones de  $\text{O} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$  en la sílice [186]. Mientras que todas las muestras presentan otras dos bandas: la primera en aproximadamente 1000 a 1333 nm y la segunda que se encuentra en aproximadamente 1428 nm que corresponde a la especie de  $\text{Cr}^{2+}$  pseudo tetraédrico, estas bandas son más intensas en MxCrSBA-15 [185,186].



**Figura III.16.** Espectros de reflectancia difusa de a) no usados xCrSBA-15, b) usados no reducidos xCrSBA-15 y c) usados reducidos MxCrSBA-15.

En la Tabla III.7 se muestran los porcentajes de especies de cromo de los catalizadores usados. Los resultados indican una disminución de los porcentajes de las especies de  $\text{Cr}^{6+}$  en los catalizadores xCrSBA-15 y MxCrSBA-15 y un incremento en los porcentajes de las especies de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$  debido a un proceso de reducción. Los catalizadores MxCrSBA-15 presentan altos porcentajes de  $\text{Cr}^{2+}$ .

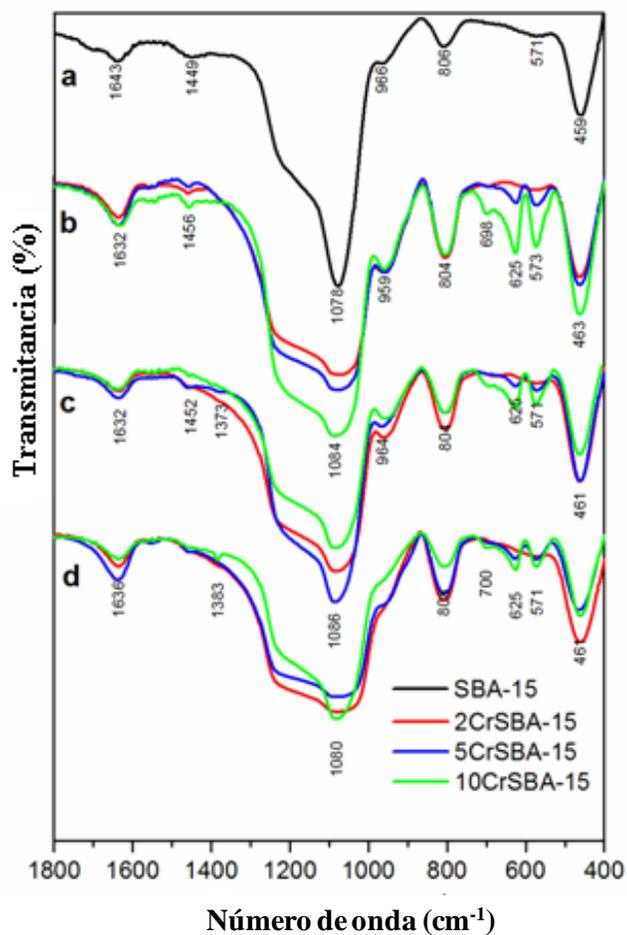
**Tabla III.7.** Porcentajes de especies de cromo en materiales xCrSBA-15 y MxCrSBA-15 después de la reacción de descomposición de 2-propanol.

Materiales	Especies (%)			
	Monocromato	Di-y policromato	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>
2CrSBA-15	58.6	11.9	8.1	21.43
5CrSBA-15	39.7	36.2	18.3	5.80
10CrSBA-15	46.4	35.8	15.2	2.51
M2CrSBA-15	44.8	26.5	10.0	18.74
M5CrSBA-15	25.7	36.9	21.5	15.93
M10CrSBA-15	18.8	39.9	26.7	14.70

### III.1.9.2. Espectroscopia FT-IR de los materiales CrSBA-15 después de la reacción de conversión de 2-propanol.

Los espectros de FT-IR de la SBA-15, CrSBA-15 y los materiales usados después de la reacción de conversión de 2-propanol se muestran en la Figura III.17. En los catalizadores de cromo se observa un aumento en la banda de  $1636\text{ cm}^{-1}$ , este resultado indica que el cromo está enlazado en la superficie de la sílice y está hidratado. La banda a  $1085\text{ cm}^{-1}$  y el hombro a  $1200\text{ cm}^{-1}$  disminuyen su intensidad con la impregnación de cromo [160], mientras que hay un aumento en la intensidad en las bandas de  $795\text{ cm}^{-1}$  y  $460\text{ cm}^{-1}$ . Todos los catalizadores de cromo presentan variaciones en la intensidad de todas las bandas en comparación de las bandas del soporte. Los catalizadores después de ser usados en la conversión de 2-propanol muestran bandas más anchas con respecto al hombro que se encuentra en  $1200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de enlaces C-O cuyas bandas aparecen en  $1260\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  [187,188]. La banda de  $958\text{ cm}^{-1}$  disminuye en los materiales usados xCrSBA-15 y casi desaparece en los catalizadores MxCrSBA-15 usados en la reacción. El cambio es atribuido a la unión de Cr<sup>6+</sup> (cromato) que se reduce para formar Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se observa que las bandas a 571 y 631

$\text{cm}^{-1}$  disminuyen en los catalizadores después de la reacción de 2-propanol. El cambio de estas bandas y la aparición de una pequeña banda a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la formación de enlaces C-H lo que inhiben la actividad de estos materiales [187,182].



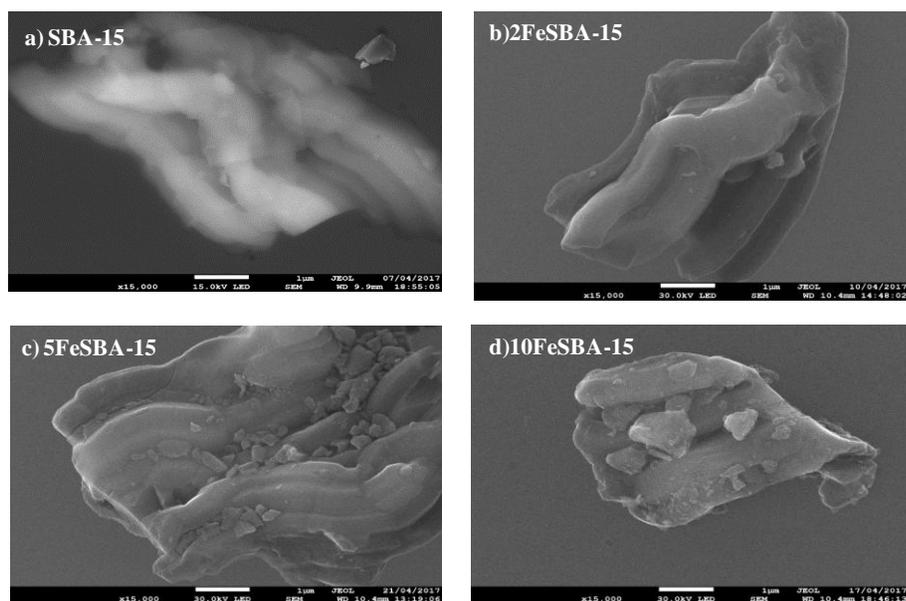
**Figura III.17.** Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xCrSBA-15, c) usados no reducidos xCrSBA-15 y d) usados reducidos MxCrSBA-15.

## III.2. Caracterización de materiales de hierro soportados en SBA-15 (xFeSBA-15).

Los catalizadores de hierro soportados en SBA-15 (xFeSBA-15) se caracterizaron con las mismas técnicas utilizadas en xCrSBA-15 los resultados se describen a continuación:

### III.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

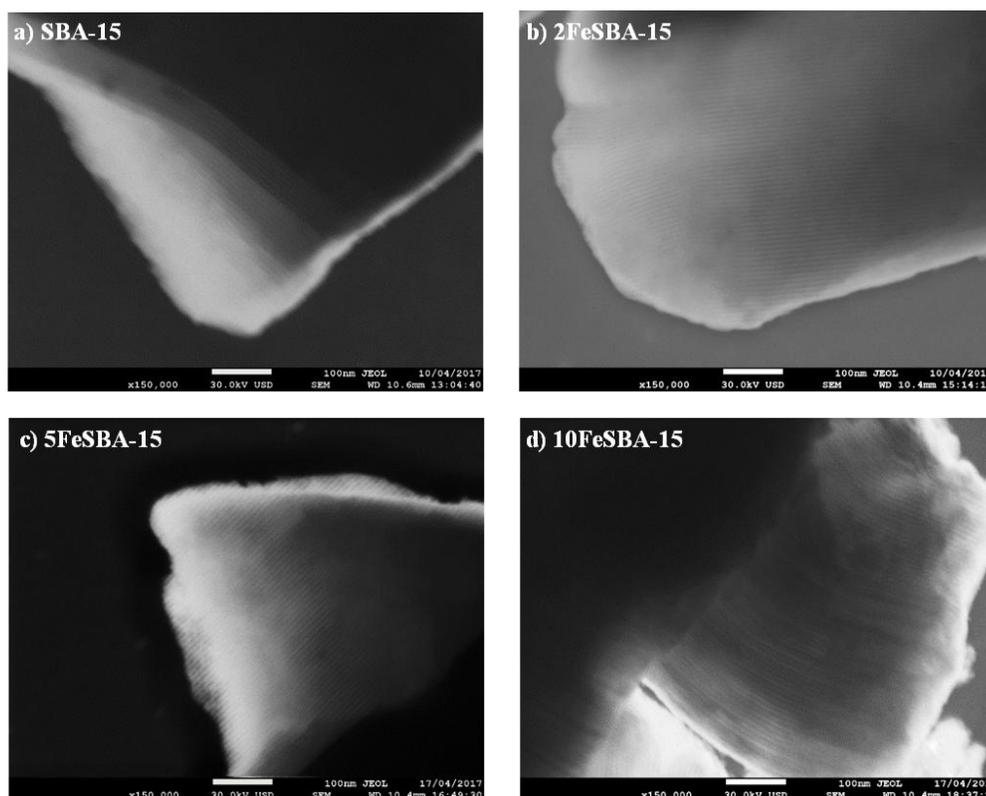
En la Figura III.18 se muestran las micrografías de la SBA-15 y los catalizadores. Se observa que la SBA-15 y los catalizadores 2FeSBA-15 y 5FeSBA-15 presentan una morfología similar tipo varilla o cadena corta con longitudes de 6  $\mu\text{m}$  y diámetros de 1.5  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, el catalizador 10FeSBA-15 presenta una longitud de cadena más corta aproximadamente de 4  $\mu\text{m}$ . Se observa que 2FeSBA-15 no presenta agregados de óxidos de hierro de gran tamaño en la superficie del soporte. Mientras que en 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15 se observan agregados debido al proceso de sinterización [189].



**Figura III.18.** Micrografías SEM de la SBA-15(a) y los catalizadores (b) 2FeBA-15, (c) 5FeSBA-15 y (d) 10FeSBA-15.

### III.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM)

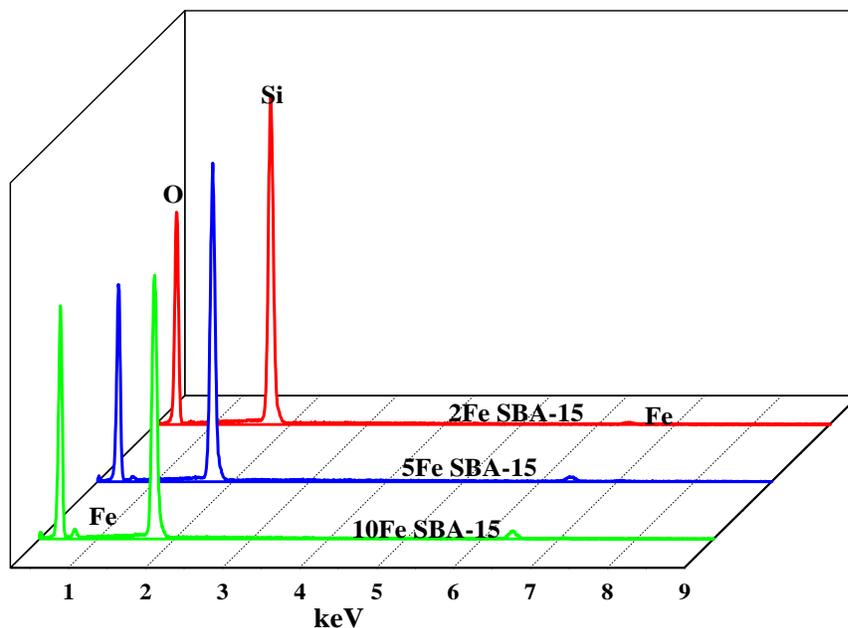
Las imágenes STEM presentadas en la Figura III.19 muestran canales y tamaños de pared uniformes en el soporte y en los catalizadores, este resultado indica que la estructura de la SBA-15 no se modifica después de la impregnación con Fe. Estas imágenes presentan zonas grises que probablemente corresponden a la fase activa de los catalizadores. En el catalizador 2FeSBA-15 no se observan zonas oscuras lo cual indica una elevada dispersión del hierro sobre la superficie del catalizador, mientras que en 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15 hay zonas más oscuras las cuales indican grandes aglomeraciones de hierro, especialmente en el catalizador 10FeSBA-15.



**Figura III.19.** Micrografías STEM de la SBA-15(a) y los catalizadores (b) 2FeBA-15, (c) 5FeSBA-15 y (d) 10FeSBA-15.

### III.2.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

En la Figura III.20 se muestran los espectros EDS de la superficie de los catalizadores, se observan picos correspondientes a cada uno de los elementos presentes en los catalizadores (Si, O y Fe). La señal de hierro incrementa con el aumento de la concentración del metal en el soporte.



**Figura III.20.** Espectros EDS de los catalizadores 2FeBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15.

En la Tabla III.8 se presentan los resultados del promedio de medición en varias zonas del análisis semicuantitativo superficial de composición química elemental de los catalizadores. En la muestra 10FeSBA-15 se observa una mayor diferencia del porcentaje másico, comparados con el porcentaje teórico debido a que en esta muestra existen agregados de mayor tamaño.

**Tabla III.8.** Porcentaje másico de los elementos en la superficie de los catalizadores de Fe

<b>Catalizador</b>	<b>Carga de Fe (%)</b>	<b>Carga EDS de Fe (%)</b>
2FeSBA-15	2	1.65
5FeSBA-15	5	4.39
10FeSBA-15	10	7.53

### III.2.4. Espectroscopia de Absorción Atómica

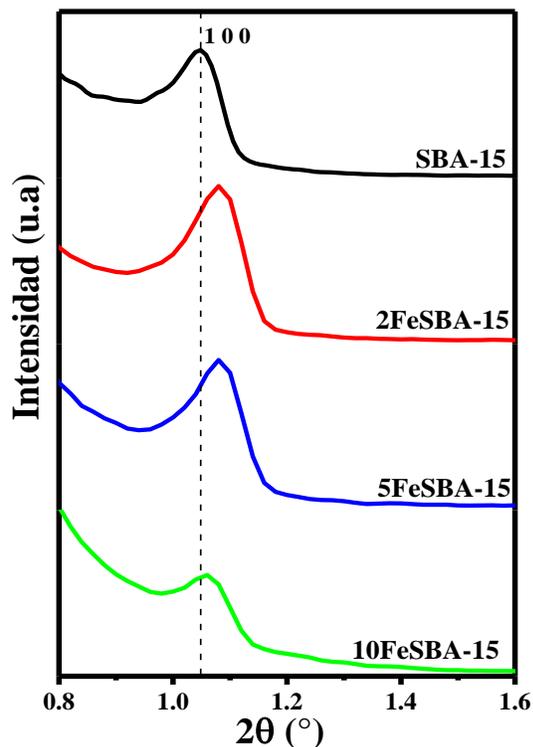
En la Tabla III.9 se resume el porcentaje másico de Fe determinado por absorción atómica para los diferentes catalizadores estudiados. Los resultados confirman que todo el hierro fue incorporado en el soporte, además la diferencia del porcentaje calculado y el real es mínima para todos los catalizadores sintetizados.

**Tabla III.9.** Porcentajes másicos de Fe en SBA-15.

<b>Catalizador</b>	<b>Carga de Fe (%)</b>	<b>Carga AA de Fe (%)</b>
2FeSBA-15	2	1.75
5 FeSBA-15	5	4.70
10 FeSBA-15	10	9.77

### III.2.5. Difracción de rayos X

En la Figura III.21 se observan los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los catalizadores presentan un pico de difracción muy intenso (1 0 0) el cual indica que el material presenta una estructura mesoporosa similar a la SBA-15 [121,170]. Sin embargo, en los materiales modificados con hierro, el ordenamiento de los poros se ve disminuido con el incremento de Fe dado que la intensidad del pico en el plano (1 0 0) es menor. También se observa un ligero desplazamiento del plano de los catalizadores que contienen Fe, este resultado indica una modificación en los parámetros de la celda (Tabla III.10). Se observa que el parámetro de celda ( $a_0$ ) y la distancia interplanar ( $d_{100}$ ), espesor de la pared ( $e$ ) disminuyen con el contenido de Fe en los materiales debido una contracción de la estructura [190].



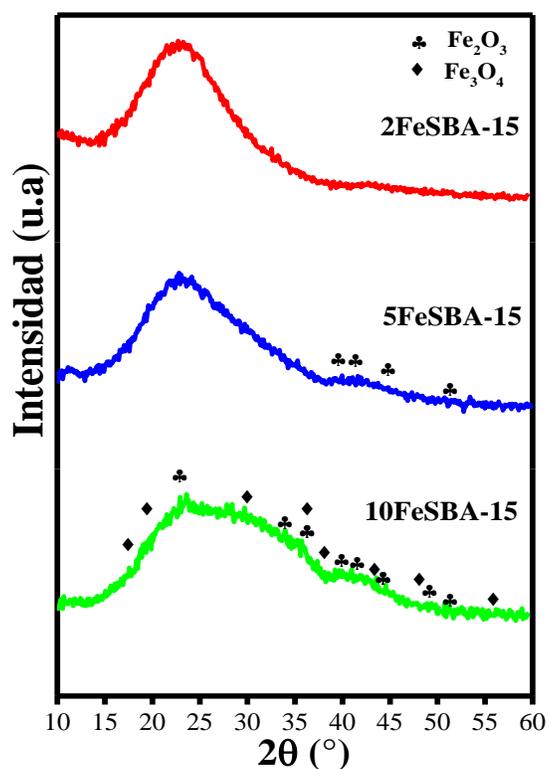
**Figura III.21.** Difractogramas a bajo ángulo del soporte y los catalizadores de Fe.

**Tabla III.10.** Propiedades estructurales de los catalizadores xFeSBA-15.

Catalizadores	Distancia interplanar $d_{100}$ (Å)	Constante de celda unitaria $a_0$ (Å)	Ancho de pared $e$ (Å)
SBA-15	83.93	167.86	127.36
2FeSBA-15	82.26	94.98	57.38
5FeSBA-15	82.08	94.77	57.07
10FeSBA-15	83.22	96.09	55.39

Los difractogramas de Rayos X a alto ángulo de los catalizadores con diferentes cargas de Fe se presentan en la Figura III.22, Se observa un amplio pico de difracción en  $2\theta \sim 23^\circ$ , que corresponde a la señal la SBA-15 [190]. Existen picos de difracción poco intenso que podrían ser asociados a alguna especie de óxidos de hierro, esto puede ser debido a que las especies de hierro fueron introducidas dentro de la estructura porosa de la sílice o las partículas de hierro son muy pequeñas para ser detectadas por la difracción de rayos X [105,191], este resultado

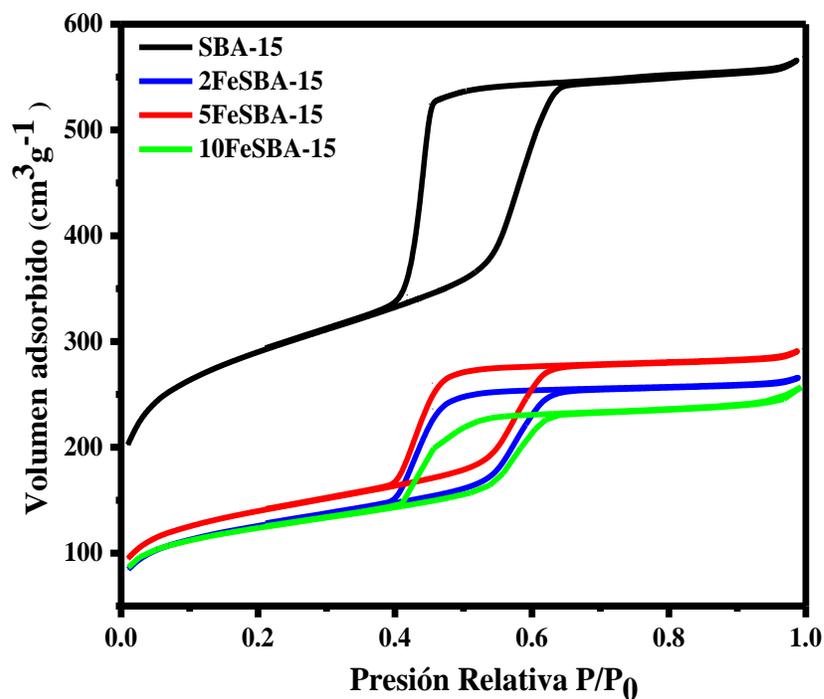
podría indicar que las especies de hierro se encuentran dispersas uniformemente sobre la superficie del soporte, principalmente en el catalizador de 2FeSBA-15, mientras que en 10FeSBA-15 presenta un incremento en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a óxidos de hierro.



**Figura III.22.** Diffractogramas a altos ángulos del soporte y los catalizadores 2FeBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15.

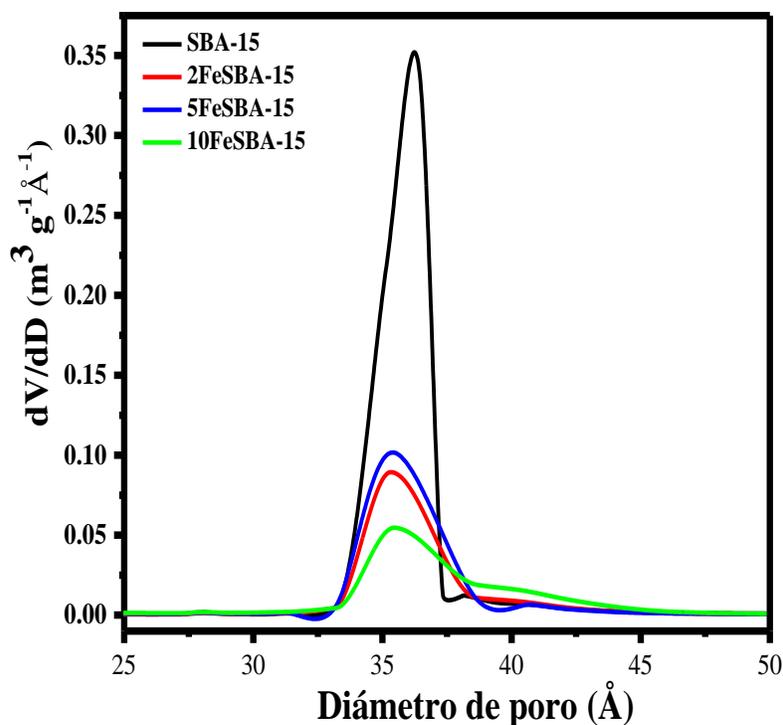
### III.2.6. Fisisorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del soporte y los catalizadores de óxidos de hierro soportado sobre SBA-15 a 77 K se muestran en la Figura III.23. Estas isothermas son de tipo IV y presentan lazos de histéresis tipo H1, características de los sólidos mesoporosos con una medida de poros uniforme [192,193].



**Figura III.23.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del SBA-15 y de los catalizadores de hierro catalizadores soportados en SBA-15 a 77 K.

La distribución de tamaño de poro fue determinada por la ecuación de BJH y se muestra en la Figura III.24. Los parámetros estructurales obtenidos de la adsorción de nitrógeno (Tabla III.11) muestran una disminución de la superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro del soporte con la incorporación del Fe, este resultado se debe al bloqueo de algunos de los canales mesoporosos con el óxido de hierro [193,194].



**Figura III.24.** Distribución de tamaño de poro de la SBA-15 y de los catalizadores xFeSBA-15.

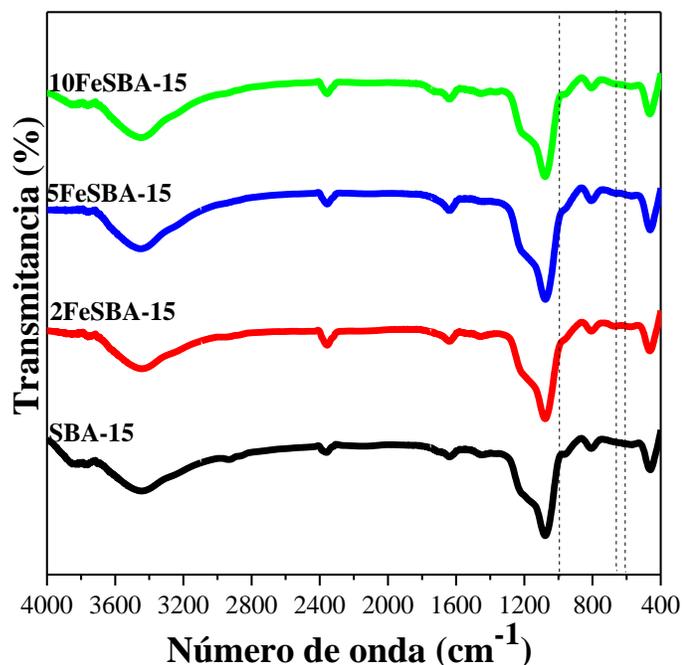
**Tabla III.11.** Propiedades estructurales de los catalizadores xFeSBA-15.

Catalizadores	Superficie específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diámetro de poro ( $\text{Å}$ )
SBA-15	974.1	0.81	37.6
2FeBA-15	424.92	0.41	37.6
5FeSBA-15	470.76	0.41	37.7
10FeSBA-15	413.25	0.36	35.7

### III.2.7. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

En el espectro de FT-IR del soporte y los catalizadores hierro soportados en SBA-15 (Figura III.25) se observan bandas características de la SBA-15. Una banda a  $966 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración Si-O de los grupos Si-OH del soporte, el cambio de banda a  $960 \text{ cm}^{-1}$  en los

catalizadores FeSBA-15 es asignada al estiramiento de Si-O-M, por lo tanto, indica que el hierro se incorporó en el soporte. [175]. Se observa que la banda a  $577\text{ cm}^{-1}$  y el hombro a  $636\text{ cm}^{-1}$  aumentan con el incremento de hierro en los catalizadores, son características de los enlaces Fe-O-Fe e indican la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [195]. Estos resultados confirman que se mantiene la estructura de la SBA-15 después de las impregnaciones con hierro.

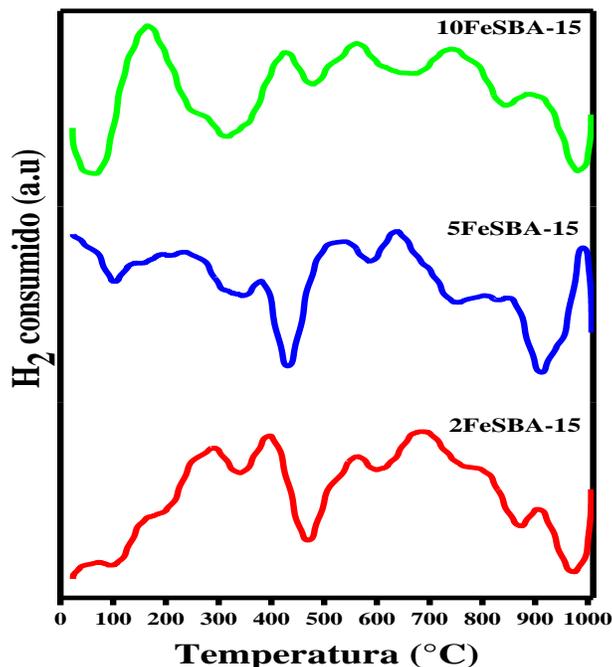


**Figura III.25.** Espectros IR del soporte y los catalizadores de hierro soportados en SBA-15.

### III.2.8. Reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $\text{H}_2$ -TPR)

En la Figura III.26 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores. Para todos los catalizadores se observan tres picos de consumo de  $\text{H}_2$ , los cuales corresponden a tres etapas de reducción. Se observa un pico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  el cual corresponde al proceso de reducción  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . El pico en  $550\text{ }^\circ\text{C}$  es atribuido a  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  y el otro pico cercano a  $670\text{ }^\circ\text{C}$  es asignado a la etapa de reducción de  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ . Resultados similares se observaron en el trabajo de Mokhonoana y colaboradores en materiales Fe-MCM-41[196]. En los catalizadores 2FeSBA-15 y 5FeSBA-15 se observa otro pico de consumo de  $\text{H}_2$  en la temperatura de  $280$

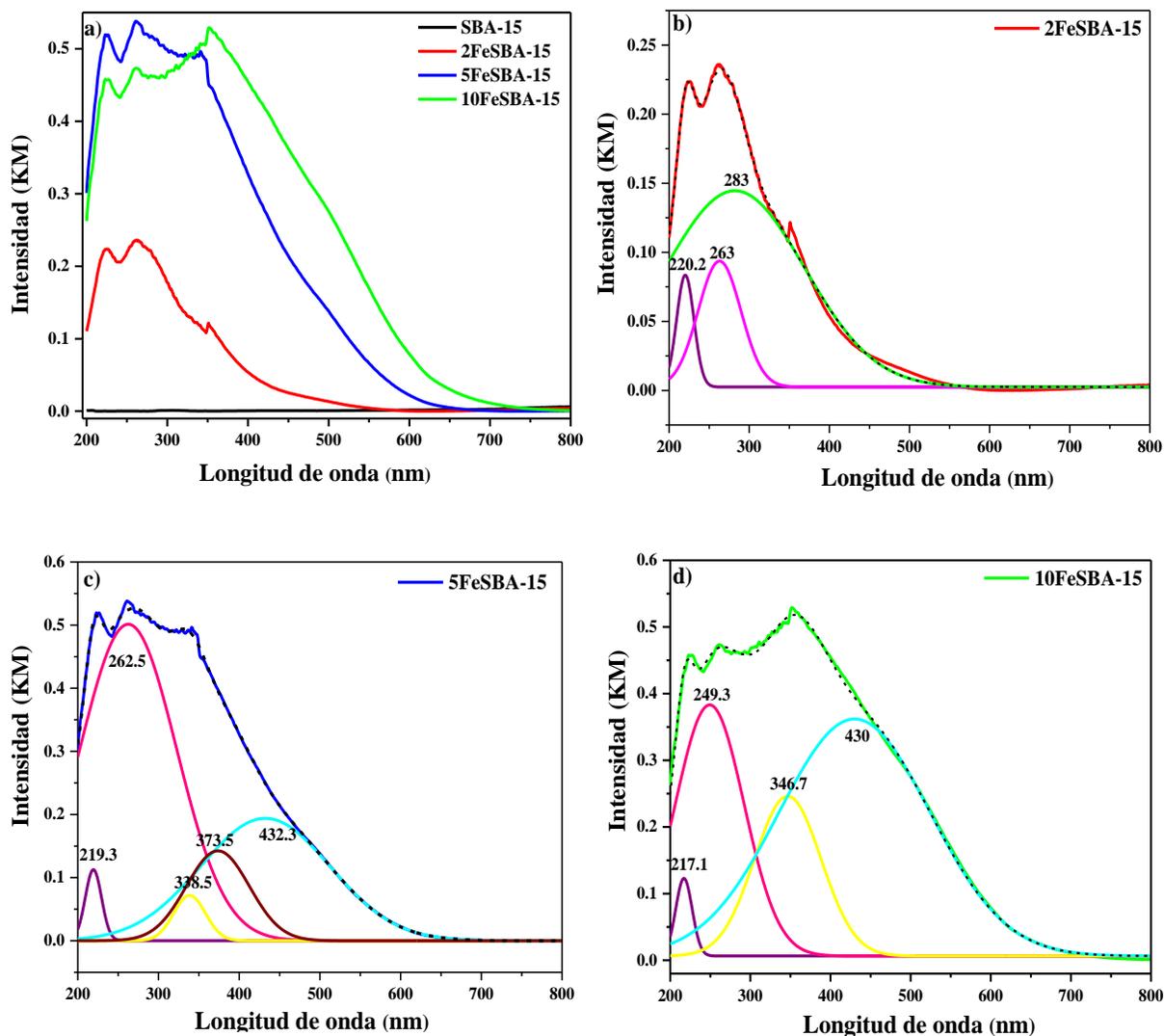
°C, sin embargo, en 10FeSBA-15 aparece un hombro pequeño, este pico es atribuido a alguna fase de Fe altamente dispersa en el soporte [196]. En el catalizador 10FeSBA-15 se observa un pico arriba de 700 °C y es más intenso que en 2FeSBA-15 y 5FeSBA-15 lo cual indica la existencia de otras especies de Fe que interaccionan fuertemente con el soporte [197]. También se observa que el catalizador 10FeSBA-15 presenta un mayor consumo de H<sub>2</sub> en el primer pico de reducción comparado con los otros dos picos a altas temperaturas, este resultado es atribuido a una incompleta reducción de Fe<sup>2+</sup> a altas temperaturas [198]. Decyk y colaboradores [199] atribuyen este resultado a que el hierro sólo es reducido a cationes ferrosos y no metálicos por su fuerte interacción con el soporte. También en el catalizador 2FeSBA-15 los óxidos de hierro son parcialmente reducidos Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y estas especies sólo se reducen con H<sub>2</sub> a Fe<sup>2+</sup> incluso a temperaturas superiores a 800 °C [200]. Sin embargo, en 5FeSBA-15 se observa que los picos de 550 y 670 °C presentaron un mayor consumo de H<sub>2</sub> lo cual indica una mejor reducción de las especies de hierro a hierro metálico. Decyk y colaboradores [199] proponen que la diferencia de las temperaturas de reducción de las especies de hierro en los catalizadores depende de su fuerza de interacción con los alrededores.



**Figura III.26.** Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de hierro soportado en sílice mesoporosa en 2FeSBA-15, 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15.

### III.2.9. Espectroscopia Ultravioleta Visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

En la Figura III.27 se representan los espectros UV-Vis por reflectancia difusa de los catalizadores de hierro soportadas en SBA-15 y la deconvolución de los espectros. El catalizador 2FeSBA-15 (Figura III.27b) presenta dos bandas de absorción en 220 y 263 nm, asignadas a las transiciones  $t_1 \rightarrow t_2$  y  $t_1 \rightarrow e$  de la coordinación tetraédrica del Fe<sup>3+</sup> en (FeO<sub>4</sub>) y otra banda de absorción en 283 nm que corresponde a especies octaédricas aisladas de Fe<sup>3+</sup> [201] estos resultados indican que los cationes de hierro se encuentran aislados en la superficie de la SBA-15 [202]. En el catalizador 5FeSBA-15 se observa que domina la banda de absorción de 262.5 nm, Vinu y colaboradores [106] relacionan este resultado con una mayor proporción de especies aisladas de hierro en coordinación tetraédrica. Las bandas de absorción que parecen entre 300 y 400 nm en los catalizadores 5FeSBA-15 (Figura III.27c) y 10FeSBA-15 (Figura III.27d) indican la presencia de pequeños oligómeros de clúster de óxidos de hierro en la superficie del catalizador [105,191]. Mientras la banda de absorción a 430 nm indica que en estos se encuentran partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de mayor tamaño [203].



**Figura III.27.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte SBA-15 y de los catalizadores de hierro soportados (xFeSBA-15).

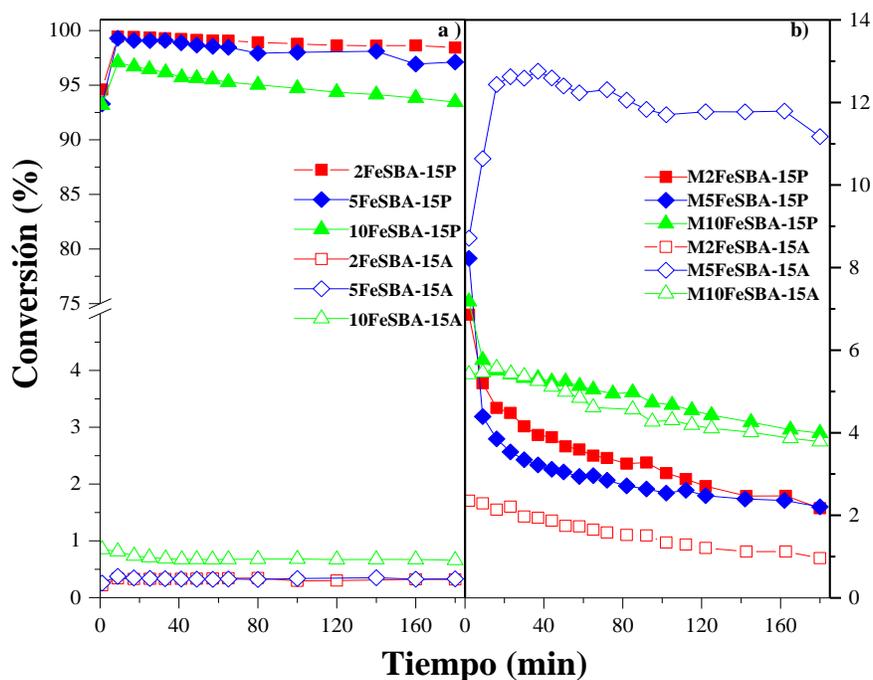
En la Tabla III.12 se muestran los porcentajes de varias especies de hierro obtenidas a partir de la deconvolución de los espectros UV-Vis de los catalizadores. Se observa que las muestras de 2FeSBA-15 y 5FeSBA-15 presentan mayores porcentajes de especies aisladas de  $\text{Fe}^{3+}$ . Mientras que el catalizador 10FeSBA-15 presenta una mayor cantidad de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de mayor tamaño.

**Tabla III.12.** Porcentajes de especies de hierro en los catalizadores de Fe

Catalizador	Especies aisladas de Fe <sup>3+</sup>	Especies (%)	
		Clúster de óxidos de hierro	Partículas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de mayor tamaño
2FeSBA-15	100	0	0
5FeSBA-15	58.05	12.97	28.97
10FeSBA-15	29.10	16.72	54.18

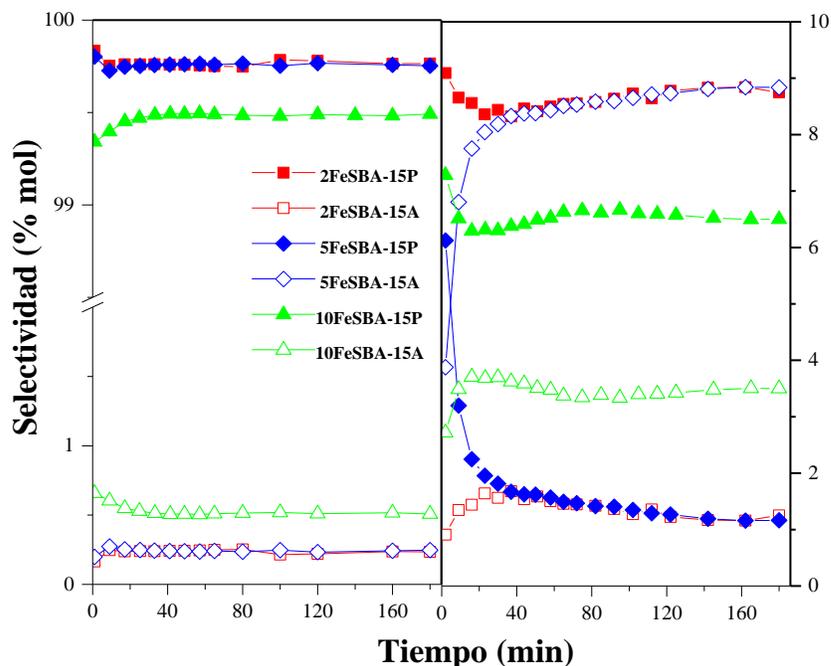
### III.2.10. Determinación de la actividad catalítica con la conversión de 2-propanol

En la Figura III.28 se muestra la descomposición de 2-propanol en los catalizadores de hierro soportados en SBA-15 sin reducir (xFeSBA-15) y reducidos (MxFeSBA-15). Los catalizadores sin reducir xFeSBA-15 (Figura III.28a) son catalizadores ácidos porque presentan conversiones cercanas a 100% hacia propeno y nula conversión hacia acetona (menor al 1%). Se observa que 2FeSBA-15 y 5FeSBA-15 muestran conversiones similares, este resultado está relacionado con la presencia de iones aislados de Fe<sup>3+</sup> dispersos dentro y sobre la matriz mesoporosa, mientras que en el catalizador 10FeSBA-15 presentan una menor acidez debido a la presencia de nanoclúster de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estos resultados son similares a los presentados por Yongsheng y colaboradores [191]. La reducción de los materiales MxFeSBA-15 (Figura III.28b) aumenta el porcentaje de conversión hacia acetona, mejorando el carácter básico del material. En el transcurso de la reacción catalítica los materiales xFeSBA-15 no se desactivan con respecto al tiempo. Sin embargo, los catalizadores MxFeSBA-15 se desactivan rápidamente debido a la formación de carburos de hierro. Este resultado se debe a que los catalizadores xFeSBA-15 presentan especies de Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup>, las cuales se desactivan más lentamente que las especies de Fe<sup>0</sup> [204,205].



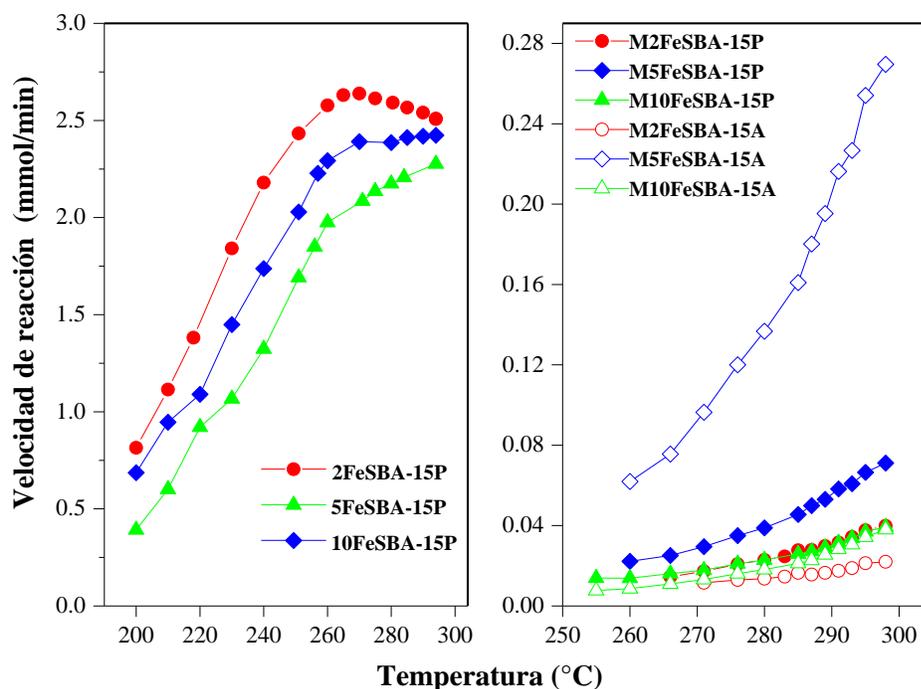
**Figura III.28.** Conversión de 2-propanol a propeno y acetona en materiales:  
a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.

Los materiales xFeSBA-15 presentan selectividades hacia la formación de propeno y se mantienen estables respecto al tiempo (Figura III.29a). Sin embargo, las selectividades de los materiales MxFeSBA-15 dependen de la carga de hierro (Figura III.29b). Se observa que los catalizadores M2FeSBA-15 y M10FeSBA-15 son más selectivos a la formación de propeno debido a la presencia de una mayor cantidad de especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Mientras que M5FeSBA-15 presenta una mayor selectividad hacia acetona por la presencia de una mayor cantidad de especies  $\text{Fe}^0$ .

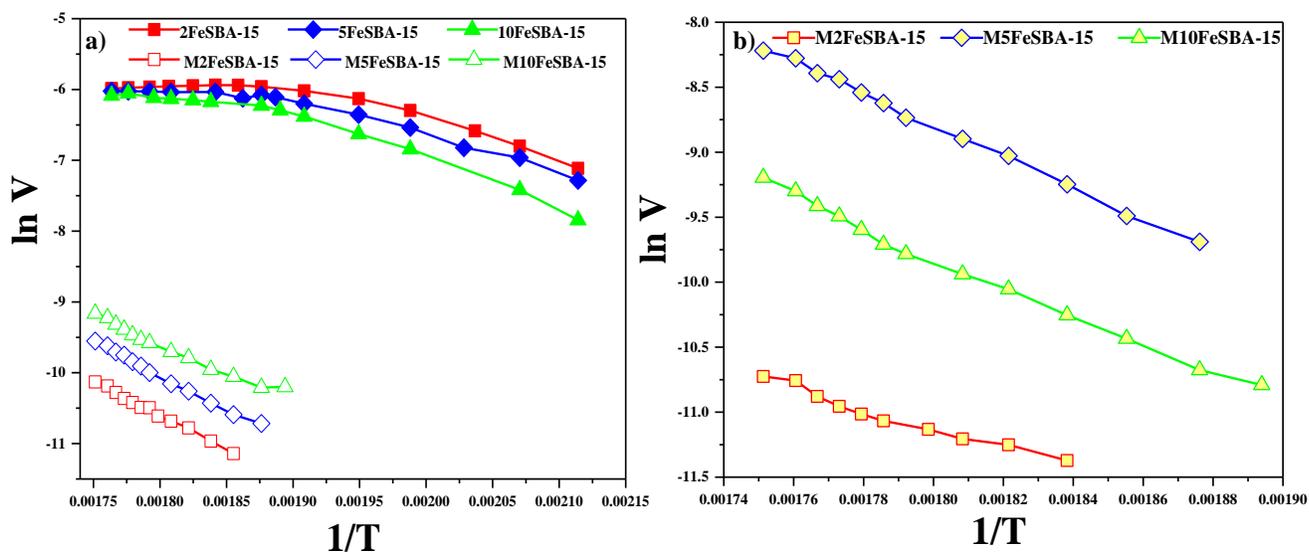


**Figura III.29.** Selectividad hacia la formación de propeno y acetona en materiales:  
a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.

En la Figura III.30 se muestra la velocidad de reacción hacia propeno y hacia acetona en los catalizadores xFeSBA-15 y MxFeSBA-15. Las velocidades de reacción hacia propeno de los catalizadores xFeSBA-15 (Figura III.30a) son más grandes que los catalizadores MxFeSBA-15. Sin embargo, los catalizadores xFeSBA-15 presentaron velocidades nulas hacia la formación de acetona, por lo tanto, los catalizadores MxFeSBA-15 (Figura III.30b) son más activos hacia la reacción de deshidrogenación. En las Figuras III.31a y III.31b y en la Tabla III.13 se muestran las energías de activación de los catalizadores estudiados. Se observa que con el 2FeSBA-15 la reacción presenta un valor de  $E_a = 40.56$  kJ/mol hacia la formación de propeno y con M5FeSBA-15 presenta un valor de  $E_a = 82.90$  kJ/mol hacia la formación de acetona, por lo tanto, estos catalizadores son más activos hacia la reacción de deshidratación y deshidrogenación respectivamente.



**Figura III.30.** Velocidad de reacción hacia la formación de propeno y acetona en materiales:  
a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.



**Figura III.31.** Energías de activación hacia la formación de propeno y acetona en materiales:  
a) no reducidos xFeSBA-15 y b) reducidos MxFeSBA-15.

**Tabla III.13.** Energía de activación en catalizadores no reducidos xFeSBA-15 y reducidos MxFeSBA-15.

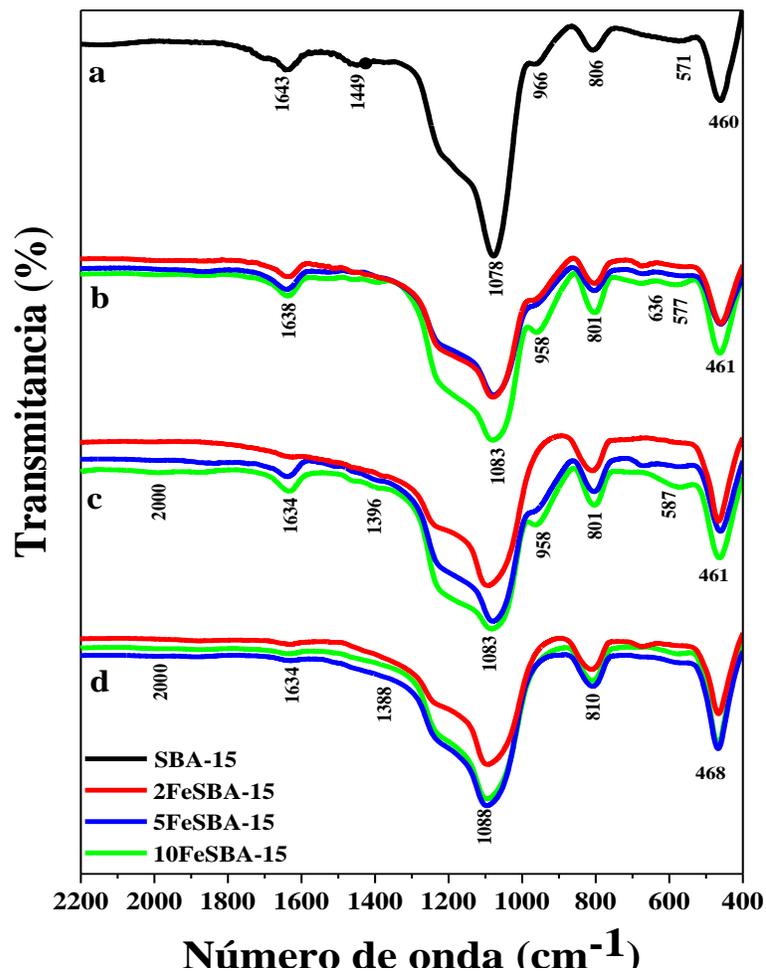
<b>Materiales</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	
	<b>Propeno</b>	<b>Acetona</b>
2FeSBA-15	40.56	ND
5FeSBA-15	41.51	ND
10FeBA-15	43.26	ND
M2FeSBA-15	105.38	132.04
M5FeSBA-15	99.95	82.90
M10FeSBA-15	109.84	116.13

ND: no determinada

### III.2.10.1 Espectroscopia FT-IR de los materiales xFeSBA-15 después de la reacción de conversión de 2-propanol

En la Figura III.32 se muestran los espectros de FT-IR del soporte, los catalizadores de hierro soportados en SBA-15 (xFeSBA-15) y los materiales usados después de la reacción de conversión de 2-propanol. Se observa que todos los catalizadores de hierro presentan cambios respecto a las bandas de la SBA-15. Los catalizadores usados después de la conversión de 2-propanol (Figuras III.32c y d) muestran bandas debido a la formación de carbono alrededor de  $1690\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los grupos C=O y otra banda ancha alrededor de  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces C-O-C [206]. También se observa la aparición de otra banda en  $1380\text{ cm}^{-1}$  debida a la formación de enlaces C-H [187,182]. Las bandas de  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $577\text{ cm}^{-1}$  y  $636\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  disminuyen en los materiales usados xFeSBA-15 (Figura III.32c) y desaparecen en los materiales usados MxFeSBA-15 (Figura III.32d), lo cual confirma la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}^0$ . Los materiales usados xFeSBA-15 y

MxFeSBA-15 presentan bandas en 1999 y 2021  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a la formación de carburos de hierro formados durante la reacción de descomposición de 2-propanol [207].



**Figura III.32.** Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xFeSBA-15, c) usados no reducidos xFeSBA-15 y d) usados reducidos MxFeSBA-15.

### III.3 Diseño y construcción del sistema catalítico para la descomposición del H<sub>2</sub>S

#### III.3.1 Pruebas para determinar el tren de absorbedores.

Se realizaron pruebas para determinar el tren de absorbedores más eficiente para atrapar el H<sub>2</sub>S que no reaccionaría en la descomposición catalítica y para obtener sólo H<sub>2</sub> a la salida del cromatógrafo de gases. Se realizaron pruebas en absorbedores de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>), acetato de zinc (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) con pH ácido y básico. Se colocaron los absorbedores en el siguiente orden: Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> y NaOH (Figura III.33) con la finalidad de percibir el cambio de color en el absorbedor de CuSO<sub>4</sub> cuando se satura el absorbedor de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.



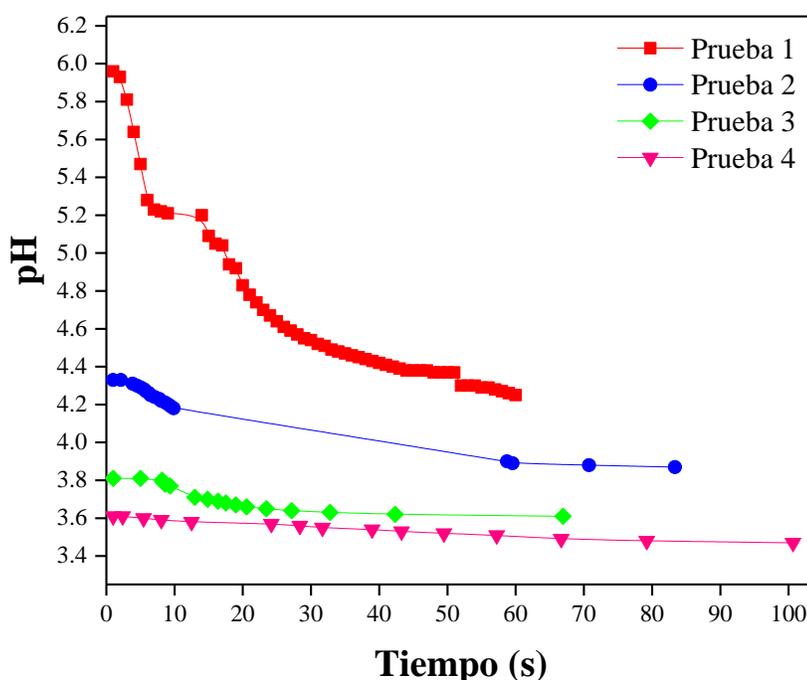
**Figura III.33.** Sistema para absorber H<sub>2</sub>S.

Se absorbieron  $2.32 \times 10^{-3}$  moles de H<sub>2</sub>S (52 mL) en cada absorbedor y se obtuvo  $2.32 \times 10^{-6}$  mol (0.2262g) de ZnS y  $2.29 \times 10^{-3}$  mol (0.2219 g) de CuS.

En la Tabla III.14 se muestran los resultados obtenidos de la saturación de los absorbedores de CuSO<sub>4</sub> y Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> con pH ácido en cuatro pruebas continuas (Figura III.34). En la primera prueba cuando se absorbe el H<sub>2</sub>S en los absorbedores de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y en CuSO<sub>4</sub> la eficiencia de ambos absorbedores es del 100%. Después de 3 pruebas continuas, la eficiencia del absorbedor de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> disminuye debido a una disminución del pH hasta en 0.06 %, mientras que la eficiencia del absorbedor de CuSO<sub>4</sub> aumenta hasta 42.45%, este resultado indica que se saturó el primer absorbedor.

**Tabla III.14.** Pruebas de saturación en absorbedores de acetato de zinc y CuSO<sub>4</sub>.

Prueba	Peso ZnS (g)	% ZnS	pH inicial acetato de zinc	pH final acetato de zinc	Peso CuS (g)	% CuS	pH inicial CuSO <sub>4</sub>	pH final CuSO <sub>4</sub>	% Total Eficiencia
1	0.2260	100	5.96	4.33	-----	0	3.79	3.66	100
2	0.2036	90.0	4.33	3.88	0.0266	12	3.66	3.22	100
3	0.1288	56.94	3.81	3.61	0.0675	30.42	3.22	2.95	87.36
4	1.5 x10 <sup>-3</sup>	0.06	3.61	3.47	0.0942	42.45	2.95	2.83	42.51



**Figura III.34.** Comparación de cambios de pH en absorbedores de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Con respecto al absorbedor básico de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Tabla III.15) con un pH inicial de 9.85 en la primera prueba la eficiencia de absorción es 100%. Sin embargo, en la segunda prueba la eficiencia de este absorbedor disminuyó hasta 39.61% debido a que la disolución estaba muy viscosa y no permitía la difusión del gas. Mientras que la eficiencia del absorbedor de CuSO<sub>4</sub> aumentó en 62.34 %, por lo tanto, este tren de absorbedores es menos eficiente que cuando se utiliza acetato de zinc ácido.

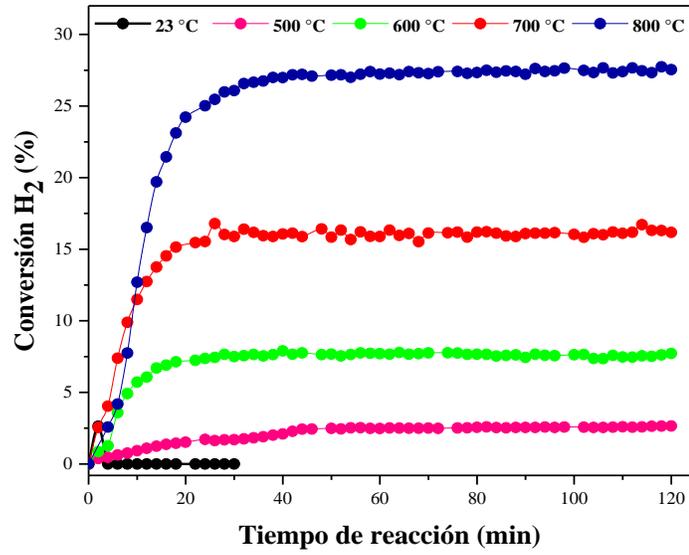
**Tabla III.15.** Pruebas de saturación en absorbedores de acetato de zinc básico y CuSO<sub>4</sub>.

Prueba	Peso ZnS (g)	% ZnS	pH inicial acetato de zinc	pH final acetato de zinc	Peso CuS (g)	% CuS	pH inicial CuSO <sub>4</sub>	pH final CuSO <sub>4</sub>	% Total Eficiencia
1	0.2258	100	9.85	8.71	-----	0	2.41	3.01	100
2	0.0896	39.61	8.60	7.62	0.1383	62.34	3.79	3.23	100

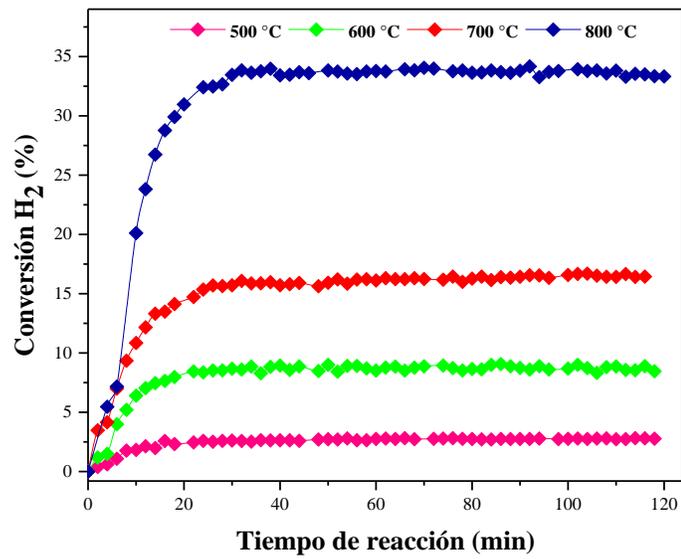
### III.4. Reacción catalítica para la descomposición del H<sub>2</sub>S

#### III.4.1 Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores reducidos MCrSBA-15

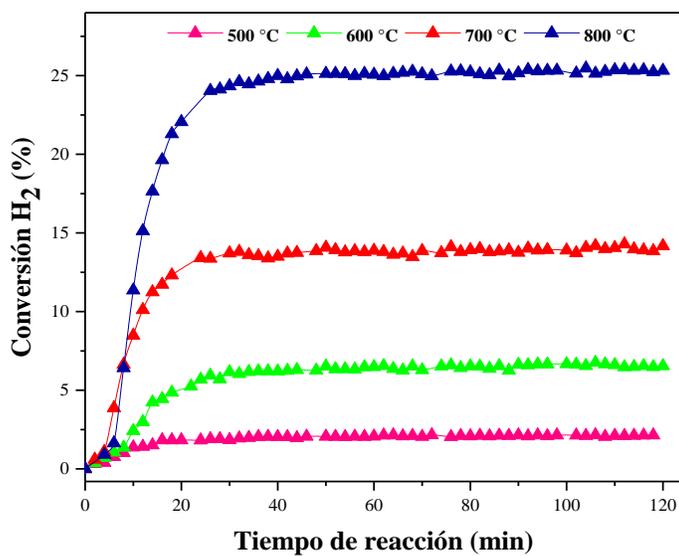
Se probó el catalizador M2CrSBA-15 en la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente. Los resultados de la conversión en función del tiempo muestran que se alcanza una conversión máxima de hidrógeno de 2.63% (Figura III.35), sin embargo con el incremento del tiempo se observa una fuerte desactivación, que podría deberse al envenenamiento de los centros activos por el azufre. Este comportamiento se debe a que, a la temperatura de 26.85 °C el H<sub>2</sub>S se disocia y sólo los átomos de S están químisorbidos en los sitios de Cr [208]. También se realizó la descomposición de H<sub>2</sub>S en este catalizador y en los otros catalizadores (M5CrSBA-15 y M10CrSBA-15) a diferentes rangos de temperatura desde 500 hasta 800 °C (Figuras III.36 y III.37). Se observa que al incrementar la temperatura la conversión de hidrógeno aumenta debido a que la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S es endotérmica.



**Figura III.35.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M2CrSBA-15 a diferentes temperaturas



**Figura III.36.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M5CrSBA-15 a diferentes temperaturas.

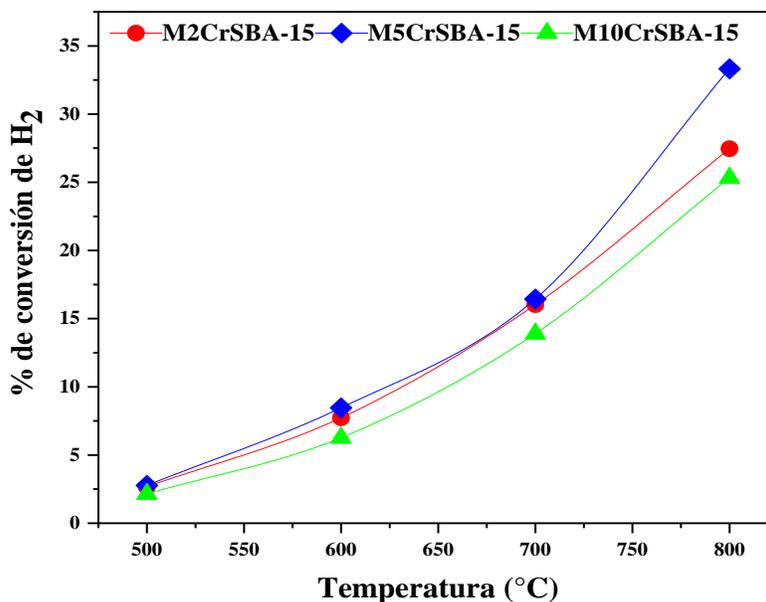


**Figura III.37.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M10CrSBA-15 a diferentes temperaturas.

Los resultados de la conversión de H<sub>2</sub> en función del tiempo (Figura III.38) revelan que a la temperatura de 500 °C los catalizadores M<sub>x</sub>CrSBA-15 presentaron conversiones similares, esto se debe a la producción de azufre a partir de la disociación de H<sub>2</sub>S en los sitios activos del catalizador y la adsorción del S en la superficie de los sitios de Cr del catalizador formando complejos de sulfuros metálicos [92,209]. Dumeignil y colaboradores [210] proponen que la sulfuración de las especies Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes en la superficie del catalizador dan progresivamente especies de Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a través de la formación de especies intermediarias de cromo CrS<sub>x</sub> (CrS, Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub> y Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). La formación de especies sulfuradas en la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S ha sido favorable ya que se ha observado un incremento del porcentaje de hidrógeno [86,211]. Un comportamiento similar en la formación de nuevas fases sulfuros de cromo después de la descomposición de H<sub>2</sub>S se ha observado en catalizadores: LaCrO<sub>3</sub> [93] y La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> [94].

En casi todo el rango de temperaturas estudiadas los catalizadores M2CrSBA-15 y M5CrSBA-15 presentaron conversiones similares. Algunos autores [104,210] proponen que el sulfuro de Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es el sulfuro de cromo más estable formado del calentamiento de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de

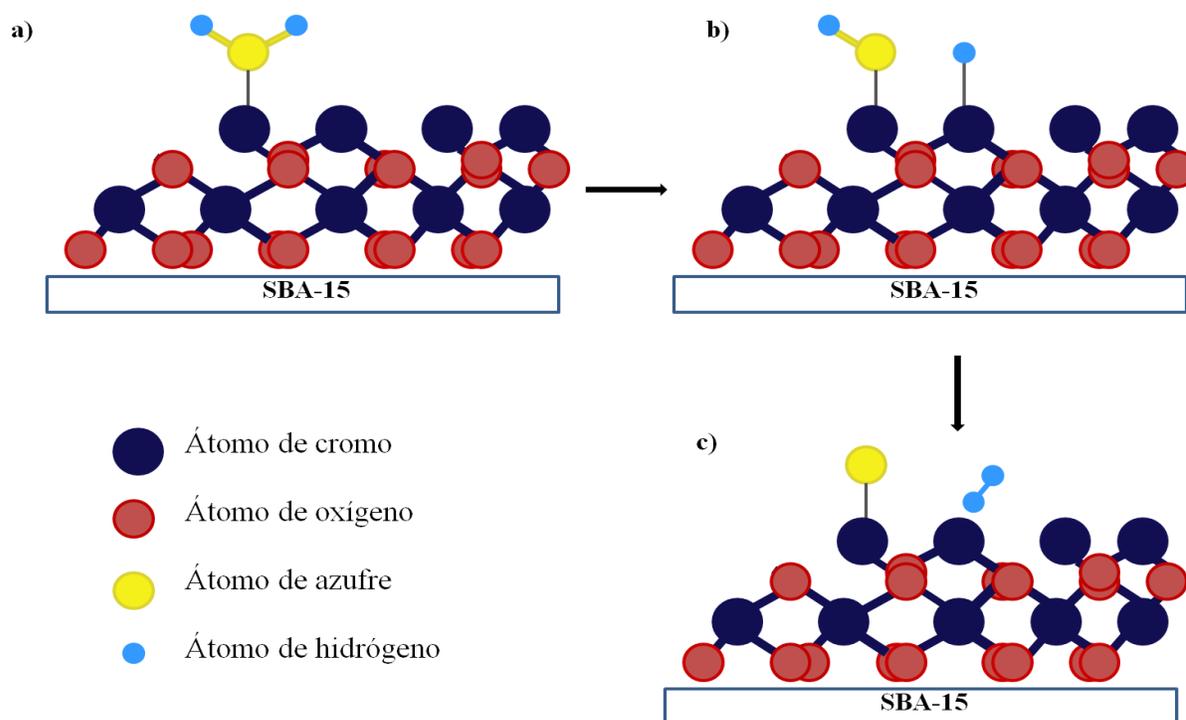
H<sub>2</sub>S. Los catalizadores con baja carga de cromo presentaron altos porcentajes de Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y esta fase sulfurada muestra altas conversiones de hidrógeno a partir de la descomposición de H<sub>2</sub> [83]. A la temperatura de 800 °C el material M5CrSBA-15 presentó una conversión máxima de hidrógeno de 33.2% mientras que M10CrSBA-15 mostró una menor conversión esa temperatura. Los catalizadores con baja carga de cromo están dispersos en el soporte mientras que en el de mayor carga M10CrSBA-15 se forman aglomerados los cuales solo se pueden sulfurar en la superficie produciendo un bajo grado de sulfuración y por lo tanto, una baja actividad catalítica [104]. Es importante señalar, que para corroborar las nuevas fases de las especies sulfuradas en los catalizadores M<sub>x</sub>CrSBA-15 es necesario realizar algunos análisis: difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia electrónica de transmisión, etcétera.



**Figura III.38.** Conversión de H<sub>2</sub> en función de la temperatura en catalizadores M<sub>x</sub>CrSBA-15.

### **III.4.1.1 Mecanismo de descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores reducidos M2CrSBA-15 a temperatura ambiente.**

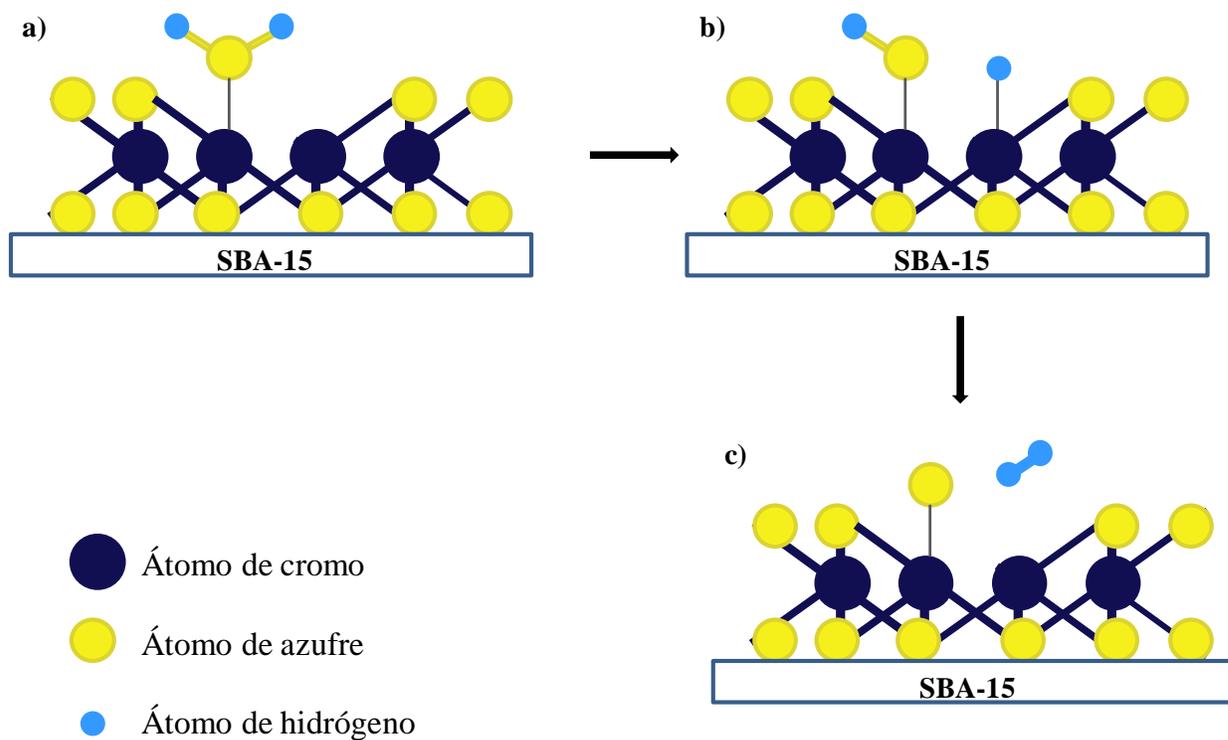
En el mecanismo de reacción de la descomposición de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente, una molécula de H<sub>2</sub>S se adsorbe molecularmente en sitio activo de la especie de Cr<sup>+3</sup> en el catalizador M2CrSBA-15 (Figura III.39a). Este proceso se lleva a cabo por la donación de carga de los pares libres de electrones del S de la molécula de H<sub>2</sub>S en los orbitales vacíos del cromo [212]. Nigussa y colaboradores [213] proponen que a la temperatura de -173.15 °C se lleva a cabo la adsorción disociativa, la molécula de sulfuro de hidrógeno se disocia en las especies H y S-H (Figura III.39b). La especie S-H queda adsorbida a ese Cr, mientras que el átomo de H se enlaza a otro cromo de la superficie. A la temperatura de 27 °C se lleva a cabo una transferencia del átomo de H de las especies S-H enlazadas del Cr a otro H adsorbido en otro Cr formando H<sub>2</sub> (Figura III.39c). También cuando la molécula H<sub>2</sub>S se descompone en la superficie algunos átomos de azufre se enlazan al O y forman especies SO<sub>x</sub> [208]. El azufre queda quimisorbido en el Cr.



**Figura III.39.** Mecanismo de descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$  en el catalizador  $\text{M}_2\text{CrSBA-15}$  a temperatura ambiente.

### III.4.1.2 Mecanismo de descomposición de $\text{H}_2\text{S}$ en catalizadores reducidos $\text{M}_x\text{CrSBA-15}$ a altas temperaturas.

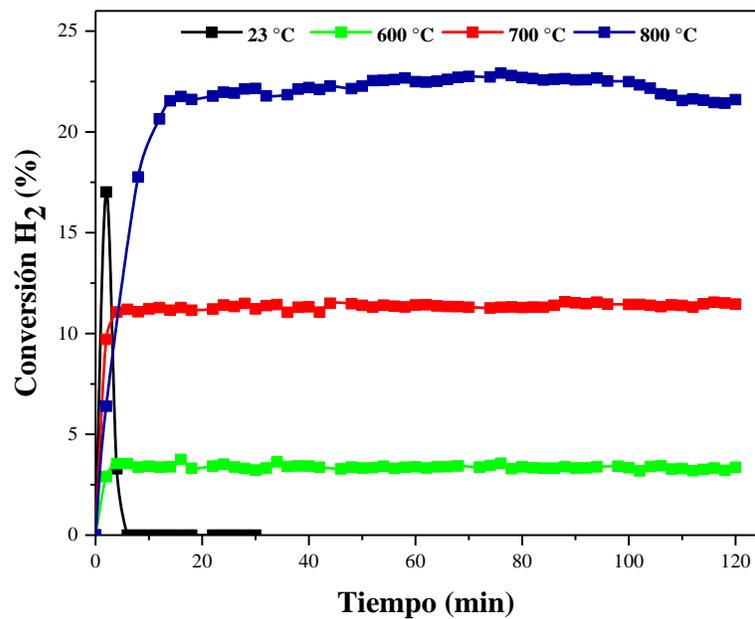
Al incrementar la temperatura parte del azufre se acumula en el catalizador y las especies oxidadas se transforman en especies sulfuradas a través de la formación de especies intermediarias  $\text{CrS}_x$  para formar  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  cerca de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [210]. Otra parte del azufre se desorbe del sitio activo Cr regenerando los sitios activos sulfurados (Figura III.40a). Después el  $\text{H}_2\text{S}$  se adsorbe nuevamente en el sitio insaturado del Cr. La molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  se disocia en las especies S-H y H (Figura III.40b). Posteriormente se libera  $\text{H}_2$  y el azufre es desorbido (Figura III.40c) en forma monoatómica y reacciona formando moléculas diatómicas las cuales constituyen más del 99.8% de moléculas de azufre en el rango de temperaturas de  $700$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [214].



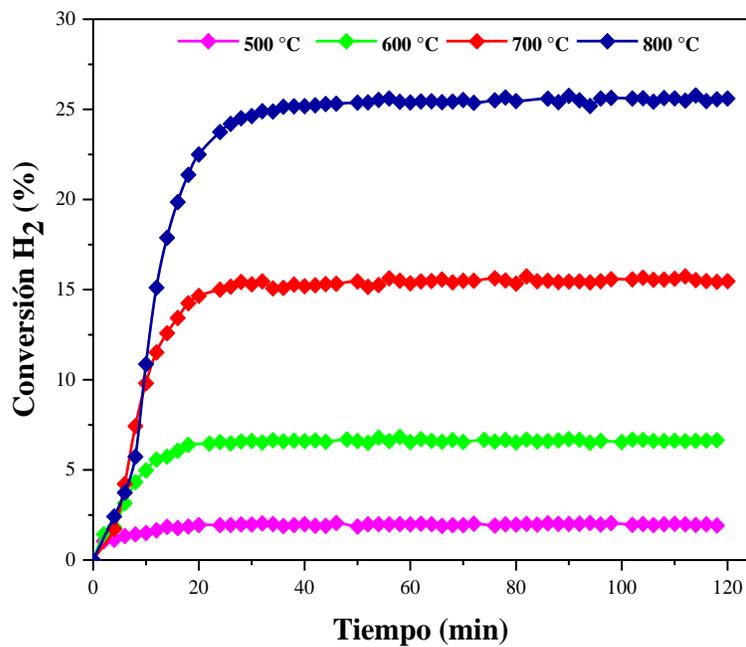
**Figura III.40.** Mecanismo de descomposición de H<sub>2</sub>S en el catalizador MxCrSBA-15 a altas temperaturas.

### III.4.2 Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores reducidos M2FeBA-15

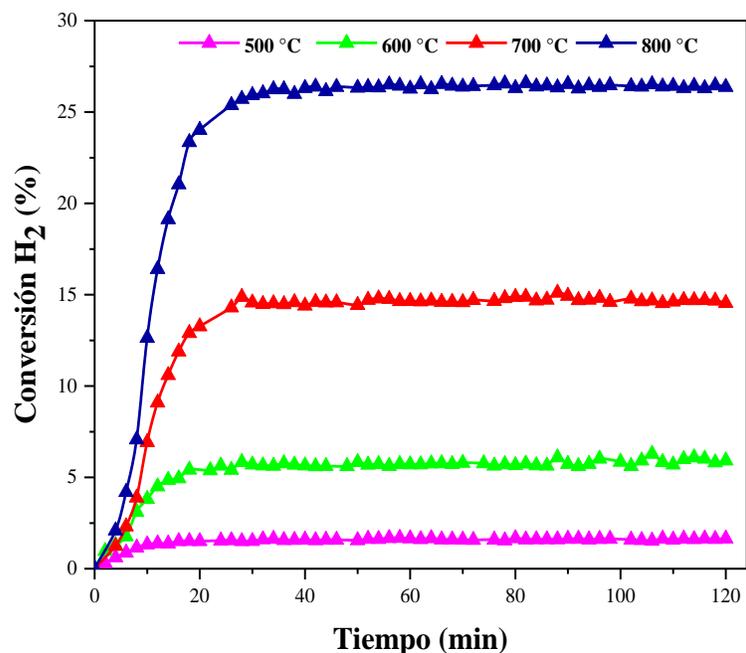
En la Figura III.41 se muestra la curva de conversión de H<sub>2</sub> del catalizador M2FeSBA-15 a temperatura ambiente. Se observa que al inicio de la reacción se tiene una conversión del 17.02% de H<sub>2</sub>, sin embargo, presenta una fuerte desactivación después de 40 minutos y se vuelve casi inactiva debido a una contaminación de los sitios activos con azufre. Este resultado puede deberse a la rápida adsorción y disociación de H<sub>2</sub>S en superficies metálicas a temperaturas menores al ambiente para formar hidrógeno y azufre sólido (punto de fusión del azufre ~120 °C). [215-217]. Se realizó también la descomposición de H<sub>2</sub>S en este catalizador a diferentes temperaturas y en los catalizadores M5FeSBA-15 y M10FeSBA-15 (Figura III.42 y III.43). En todos los catalizadores se observa que al incrementar la temperatura la conversión de hidrógeno aumenta debido a que la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S es endotérmica.



**Figura III.41.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M2FeSBA-15 a diferentes temperaturas.



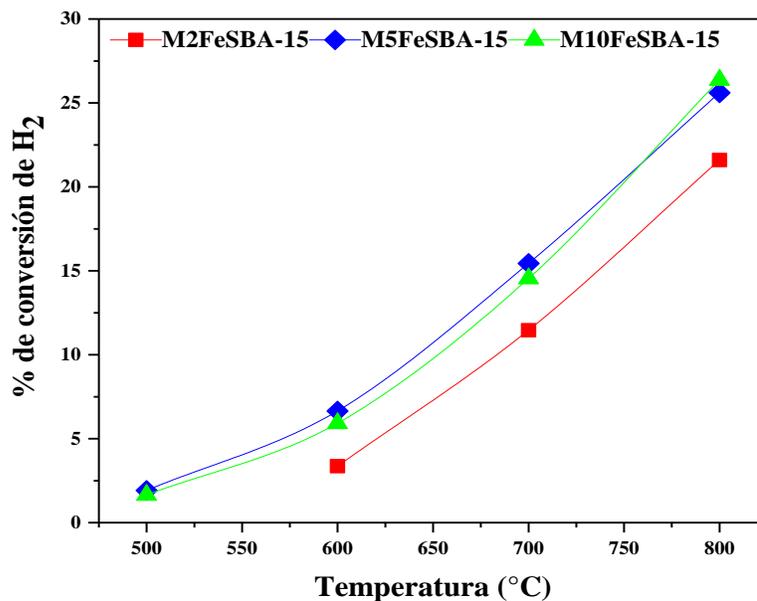
**Figura III.42.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M5FeSBA-15 a diferentes temperaturas.



**Figura III.43.** Descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores M10FeSBA-15 a diferentes temperaturas.

Se observa que los catalizadores M5FeSBA-15 y M10FeSBA-15 (Figura III.44) presentan conversiones similares de hidrógeno en todo el rango de temperaturas estudiado, mientras que M2FeSBA-15 muestra menores conversiones de hidrógeno. Los catalizadores M2FeSBA-15 y M10FeSBA-15 presentan una mayor cantidad de especies de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> y por lo tanto, estos óxidos de hierro a partir de la temperatura de 400 °C son reducidos rápidamente durante el proceso de descomposición de H<sub>2</sub>S hasta hierro metálico a la temperatura de 600 °C [215,218]. A partir de 600 °C los catalizadores presentan Fe<sup>0</sup> y la actividad catalítica depende de la carga de hierro. El proceso de sulfuración en hierro metálico forma FeS, estos monosulfuros producen altos rendimientos de hidrógeno [83]. El sulfuro formado es un componente activo del catalizador [84]. Por lo tanto, la conversión de hidrógeno aumenta con el incremento de hierro en los catalizadores y por esta razón M2FeSBA-15 presenta menores valores de conversión de hidrógeno [103].

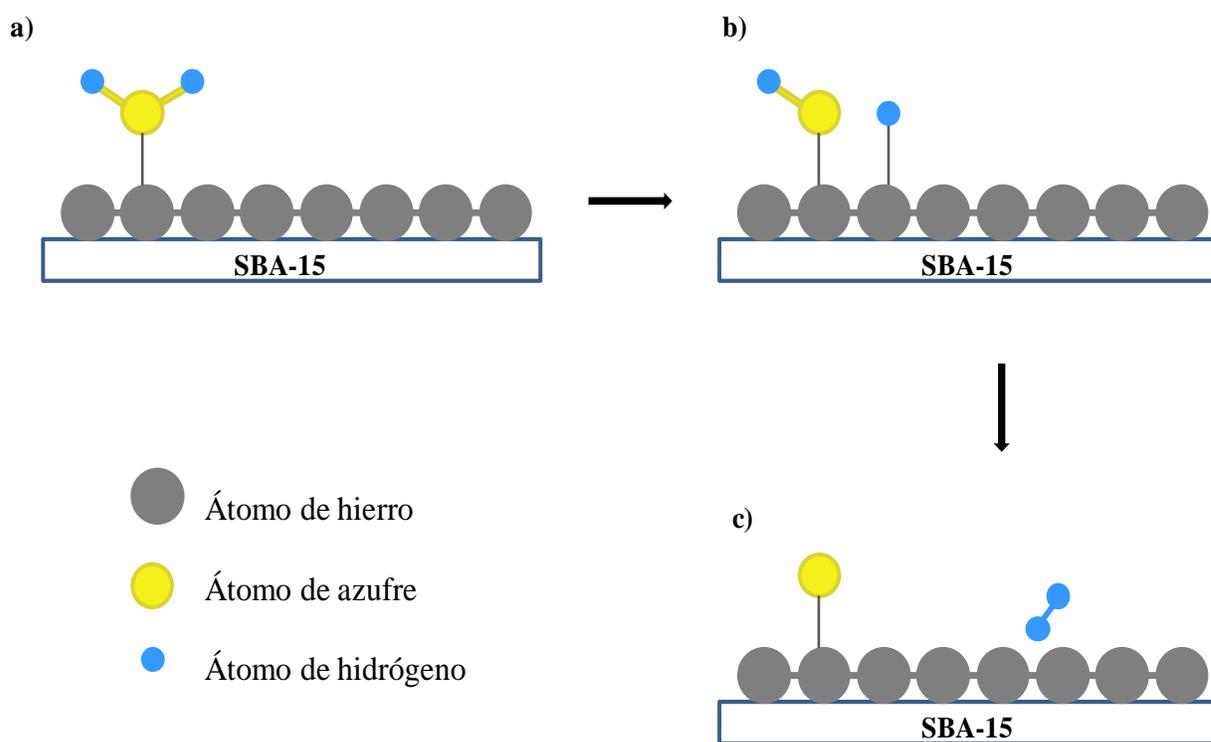
Es importante corroborar la nueva fase sulfurada en los catalizadores  $MxFeSBA-15$  después de la descomposición de  $H_2S$  realizando análisis de: difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia electrónica de transmisión, etcétera.



**Figura III.44.** Conversión de  $H_2$  en función de la temperatura en catalizadores  $MxFeSBA-15$ .

#### III.4.2.1 Mecanismo de descomposición de $H_2S$ en catalizadores reducidos $MxFeSBA-15$

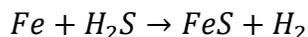
La molécula de  $H_2S$  se adsorbe en el Fe metálico del catalizador  $M2FeSBA-15$  a través a temperatura de  $-173.15\text{ }^{\circ}C$  (Figura III.45a). La molécula de  $H_2S$  adsorbida se descompone en especies H y S-H espontáneamente a temperaturas  $-83.15\text{ }^{\circ}C$  [215] mediante un proceso de deshidrogenación, el cual implica el rompimiento del enlace H-S al girar el átomo de H hacia un átomo de Fe cercano formando el enlace Fe-H (Figura III.45b). Posteriormente el enlace H-S se rompe y pierde un hidrógeno, éste se enlaza a la molécula Fe-H para posteriormente desorberse en  $H_2$  (Figura III.45c) [219].



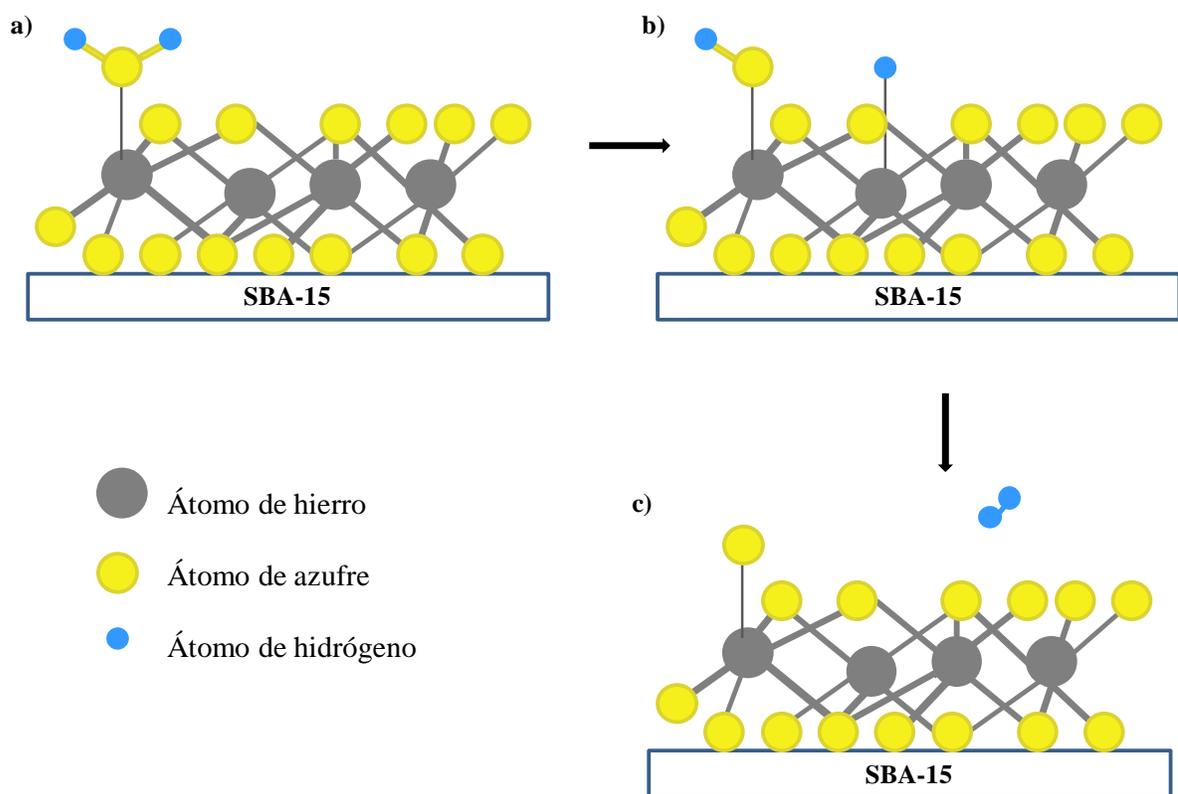
**Figura III.45.** Mecanismo de descomposición de  $H_2S$  en el catalizador  $M_2FeSBA-15$  a temperatura ambiente.

### III.4.2.2 Mecanismo de descomposición de $H_2S$ en catalizadores reducidos $MxFeSBA-15$ a altas temperaturas.

A la temperatura de 200 °C se empiezan a formar lentamente los sulfuros de hierro FeS. A la temperatura de 300 °C se forman los FeS, por lo tanto, el catalizador se sulfura. A continuación, se muestra la fórmula del proceso de sulfuración:



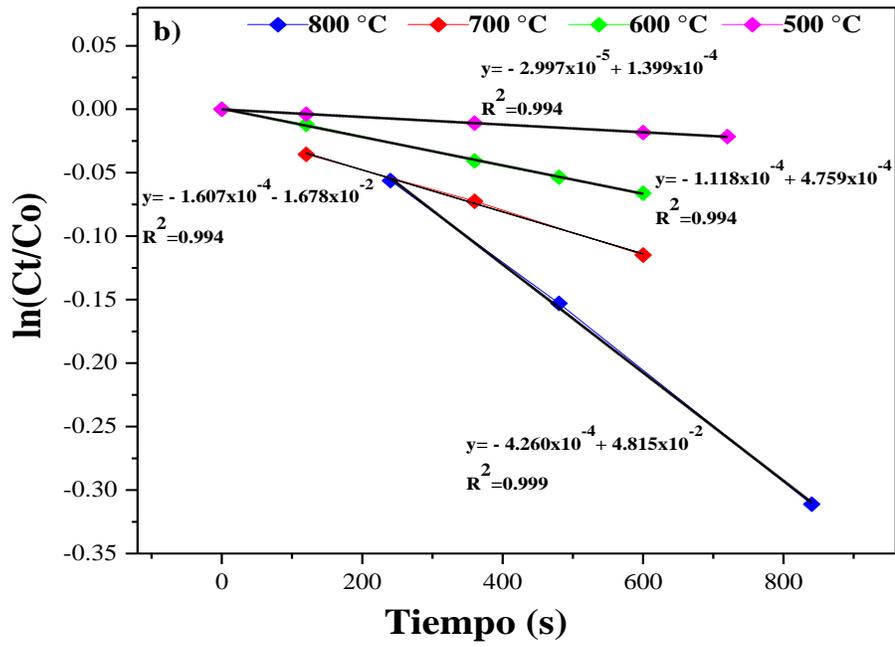
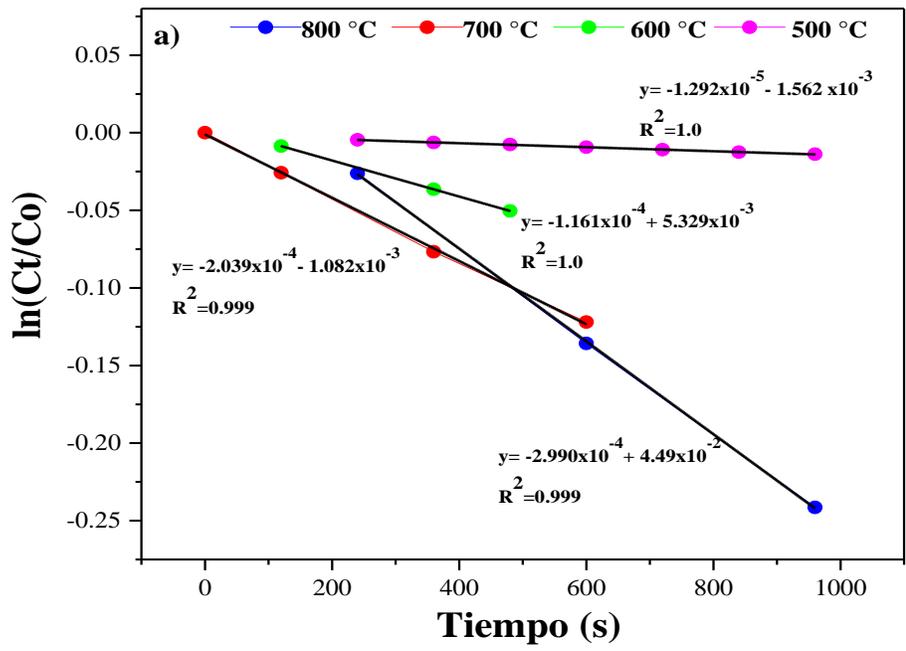
Con el incremento de la temperatura parte del azufre se desorbe del Fe generando sitios insaturados. El  $H_2S$  se absorbe en este sitio insaturado de Fe (Figura III.46a). Se lleva a cabo la disociación de la molécula de  $H_2S$  en las especies S-H y H (Figura III.46b). El enlace S-H se rompe y el H se une a otro H adsorbido en el Fe para formar  $H_2$ , mientras que el azufre es desorbido y forma  $S_2$  con otra molécula de azufre (Figura III.46c) [214].

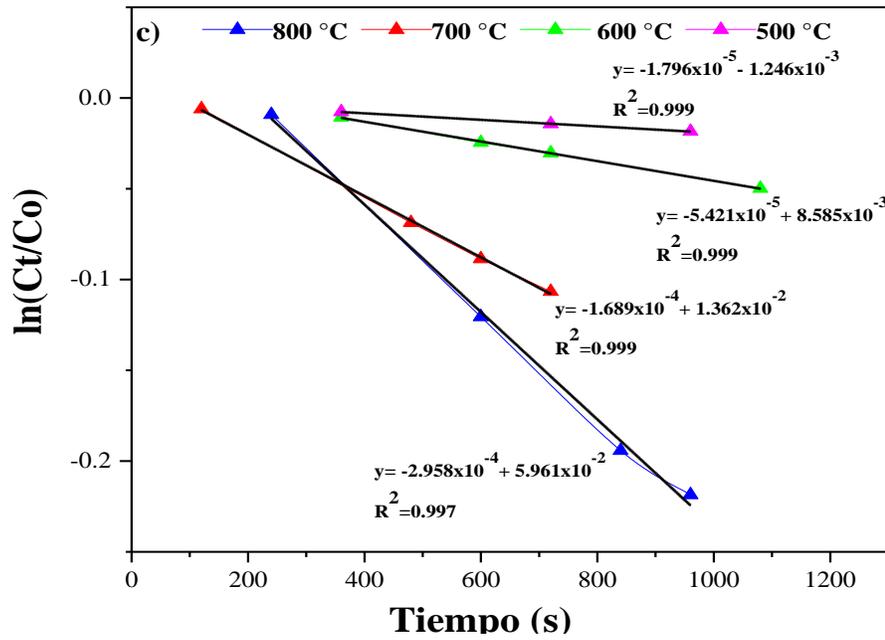


**Figura III.46.** Mecanismo de descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$  en el catalizador  $\text{M}_2\text{FeSBA-15}$  a alta temperatura.

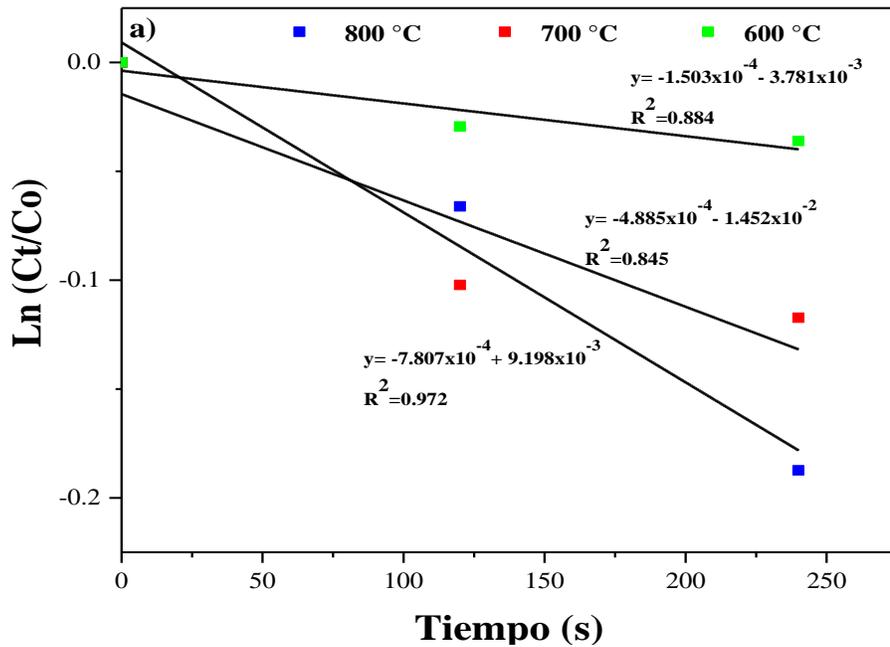
### III.4.3 Cinética de la descomposición de $\text{H}_2\text{S}$ en catalizadores reducidos $\text{MxCrSBA-15}$ y $\text{MxFeSBA-15}$

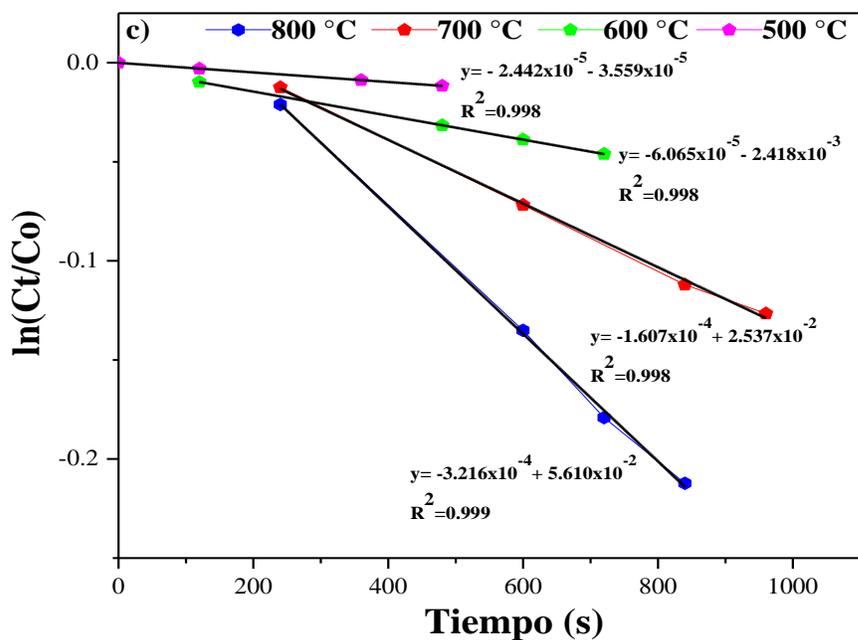
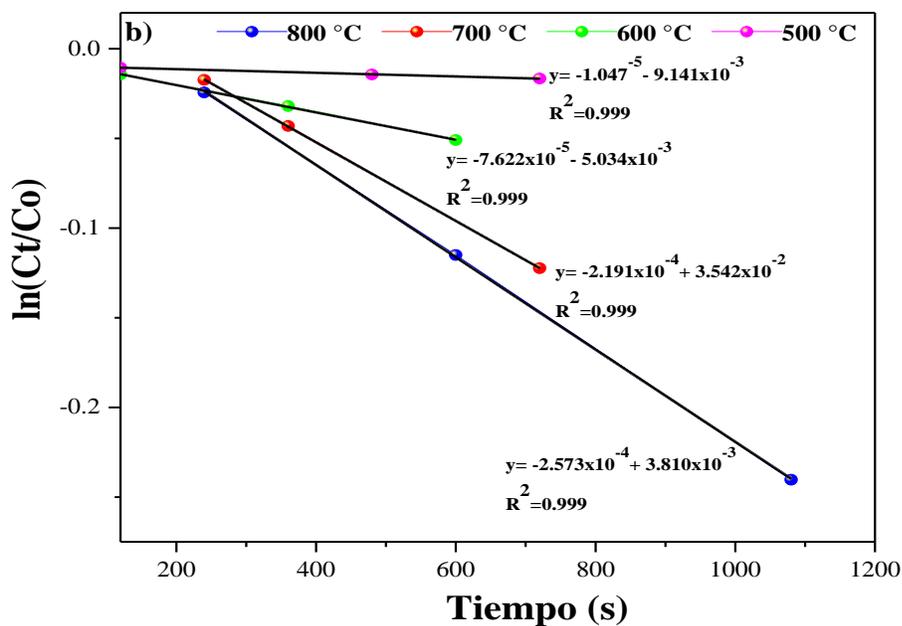
En las Figuras III.47 y III.48 se muestran las pendientes obtenidas a partir del método gráfico de las ecuaciones cinéticas. Se observa que los datos se ajustan a una reacción de primer orden, estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios [88, 214, 220].





**Figura III.47.** Gráfico del  $\ln(C_t/C_0)$  contra tiempo en la reacción de descomposición de  $H_2S$  en M2CrSBA-15 (a), M5CrSBA-15 (b) y M10CrSBA-15 (c).





**Figura III.48.** Gráfico del  $\ln(C_t/C_0)$  versus tiempo en la reacción de descomposición de  $H_2S$  en M2FeSBA-15 (a), M5FeSBA-15(b) y M10FeSBA-15 (c).

En las Tablas III.16 y III.17 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de la descomposición de  $H_2S$  en los catalizadores  $MxCrSBA-15$  y  $MxFesBA-15$ . Se observa que la

constante de velocidad es mayor para los catalizadores MxCrSBA-15 y al incrementar la temperatura el valor de la constante aumenta.

**Tabla III.16.** Parámetros cinéticos de la descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores MxCrSBA-15

<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b><i>k</i> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficiente de correlación (R<sup>2</sup>)</b>
<b>M2CrSBA-15</b>	500	1.292x10 <sup>-5</sup>	0.998
	600	1.161 x10 <sup>-4</sup>	1.0
	700	2.039 x10 <sup>-4</sup>	0.999
	800	2.990 x10 <sup>-4</sup>	0.999
<b>M5CrSBA-15</b>	500	2.997 x10 <sup>-5</sup>	0.999
	600	1.118x10 <sup>-4</sup>	0.999
	700	1.607 x10 <sup>-4</sup>	0.994
	800	4.260 x10 <sup>-4</sup>	0.999
<b>M10CrSBA-15</b>	500	1.796x10 <sup>-5</sup>	0.998
	600	5.421x10 <sup>-5</sup>	0.999
	700	1.689 x10 <sup>-4</sup>	0.999
	800	2.909x10 <sup>-4</sup>	0.997

**Tabla III.17.** Parámetros cinéticos de la descomposición de H<sub>2</sub>S en catalizadores MxFeSBA-15

Catalizador	Temperatura (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )
<b>M2FeSBA-15</b>	600	1.503x10 <sup>-4</sup>	0.884
	700	4.885x10 <sup>-4</sup>	0.845
	800	7.807x10 <sup>-4</sup>	0.972
<b>M5FeSBA-15</b>	500	1.047x10 <sup>-5</sup>	0.994
	600	7.622x10 <sup>-5</sup>	0.999
	700	2.191x10 <sup>-4</sup>	1.0
	800	2.573 x10 <sup>-4</sup>	0.999
<b>M10FeSBA-15</b>	500	2.442x10 <sup>-5</sup>	1.0
	600	6.065x10 <sup>-5</sup>	1.0
	700	1.607 x10 <sup>-4</sup>	0.998
	800	3.216x10 <sup>-4</sup>	0.999

Las energías de activación de los catalizadores MxCrSBA-15 y MxFeSBA-15 se muestran en la Tabla III.18. El catalizador M5CrSBA-15 presenta un menor valor de energía de activación ( $E_a = 39.77$  kJ/mol) comparado con todos, por lo tanto, es el catalizador más activo para la descomposición de H<sub>2</sub>S. Este catalizador presenta una menor  $E_a$  comparándola con algunos catalizadores utilizados para la descomposición de H<sub>2</sub>S (Tabla III.19).

**Tabla III.18.** Energía de activación de descomposición H<sub>2</sub>S en catalizadores

M <sub>x</sub> FeSBA-15 y M <sub>x</sub> CrSBA-15.	
<b>Materiales</b>	<b><i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)</b>
M2CrSBA-15	39.77
M5CrSBA-15	25.62
M10CrBA-15	80.26
M2FeSBA-15	64.47
M5FeSBA-15	74.56
M10FeSBA-15	65.10

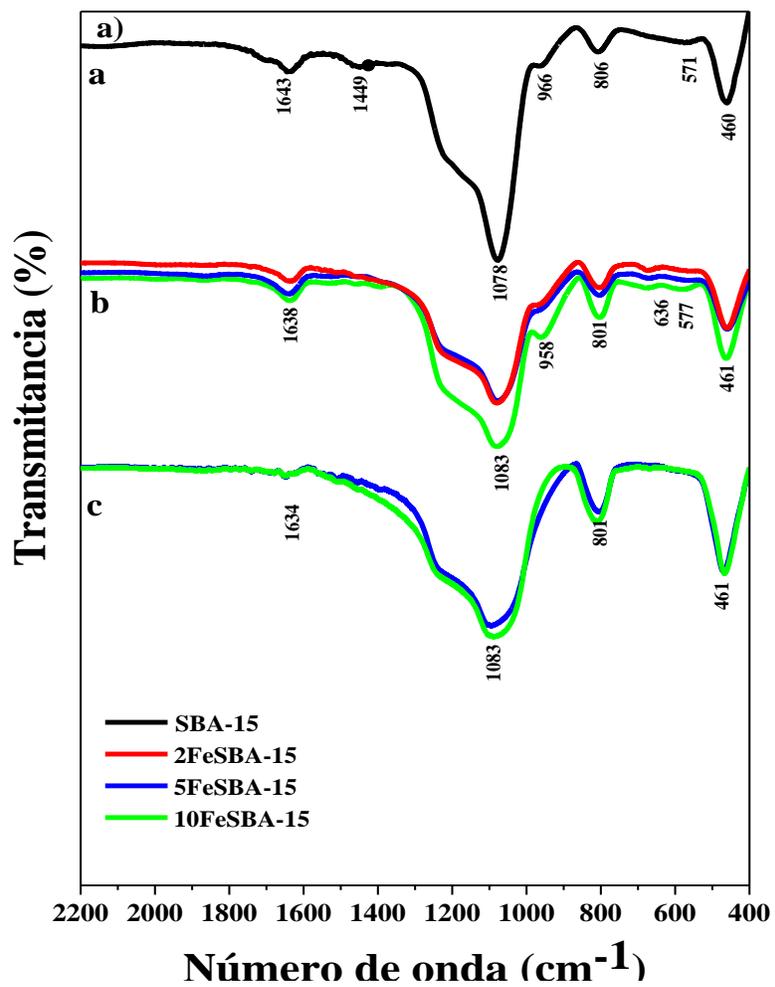
**Tabla III.19.** Comparación de la energía de activación en la descomposición de H<sub>2</sub>S de los catalizadores de este trabajo con otros catalizadores.

<b>Energía de activación (kJ/mol)</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Rango de Temperatura (°C)</b>	<b>Referencias</b>
25.62	M5CrSBA-15	500-800	Tesis
64.47	M2FeSBA-15	600-800	Tesis
92	Sulfuro de Ru-Mo	510-700	89
94	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500-900	85
103	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-900	85
110	Ru-Cu	610-730	81
111	CoS	660-710	220

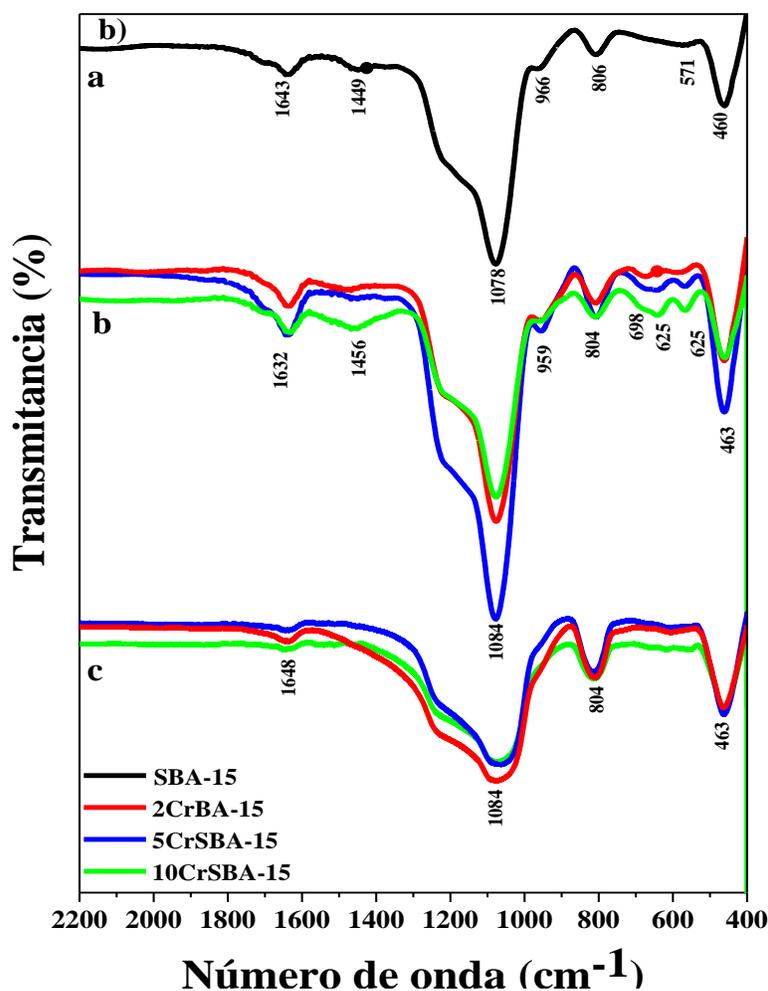
#### **III.4.4 Caracterización de catalizadores UM5CrSBA-15 y UM2FeSBA-15 usados después de la descomposición de H<sub>2</sub>S**

##### **III.4.4.1 Espectroscopia FT-IR de los materiales usados después de la reacción catalítica de descomposición de H<sub>2</sub>S.**

Los espectros de FT-IR del soporte, los catalizadores sin usar (xFeSBA-A5 y xCrSBA-15) y materiales usados (MUxFeSBA-15 y UMxCrSBA-15) después del proceso de descomposición de H<sub>2</sub>S se muestran en la siguientes figuras. Se observa que los materiales usados presentan bandas 12228, 1080, 801, 465 cm<sup>-1</sup> asociadas al estiramiento de las vibraciones Si-O-Si de la estructura del soporte, lo cual indica que su estructura se mantiene después del proceso catalítico [221]. Sin embargo, las bandas 577, 636 y 958 cm<sup>-1</sup> atribuidas al enlace Fe-O-Fe y Si-O-Fe (Figura III.49) y las bandas 959, 571 y 631 cm<sup>-1</sup> asociadas Si-O-Cr y a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura III.50) desaparecen en los catalizadores usados debido al proceso de reducción y a la interacción de H<sub>2</sub>S sitios activos de la superficie del catalizador para formar enlaces Fe-S y Cr-S [222,223, 190].



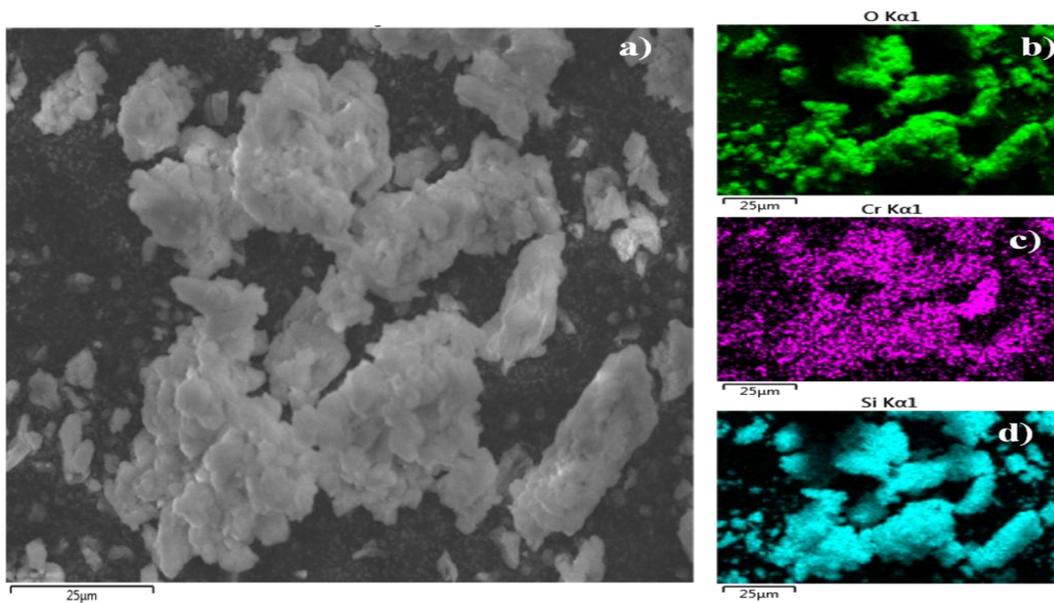
**Figura III.49.** Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xFeSBA-15, c) usados M<sub>x</sub>FeSBA-15 en la descomposición de H<sub>2</sub>S.



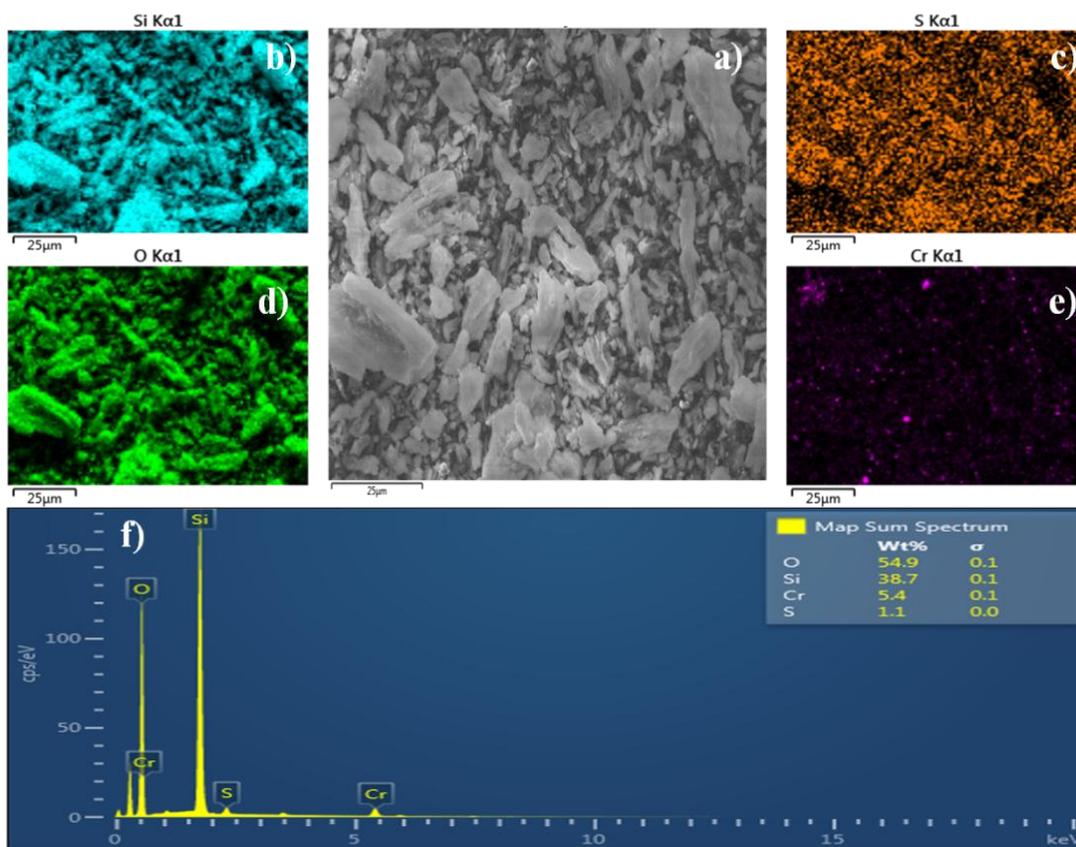
**Figura III.50.** Espectros FT-IR de a) el soporte, b) no usados xCrSBA-15, c) usados MxCrSBA-15 en la descomposición de H<sub>2</sub>S.

#### III.4.4.2 Microscopía energía dispersa de rayos X (EDX) de los materiales M5CrSBA-15 y UM5CrSBA-15

En la Figura III.51 se muestra el mapeo elemental del catalizador M5CrSBA-15 donde se puede observar una distribución uniforme de las especies de silicio, oxígeno y cromo sobre la superficie del catalizador. El mapeo elemental y el espectro EDS realizado a la muestra usada UM5CrSBA-15 (Figura III.52) se corrobora la presencia de azufre después del proceso de descomposición de H<sub>2</sub>S, lo cual confirma la formación de sulfuro de cromo. Este resultado es similar al reportado en otros estudios [92,104].



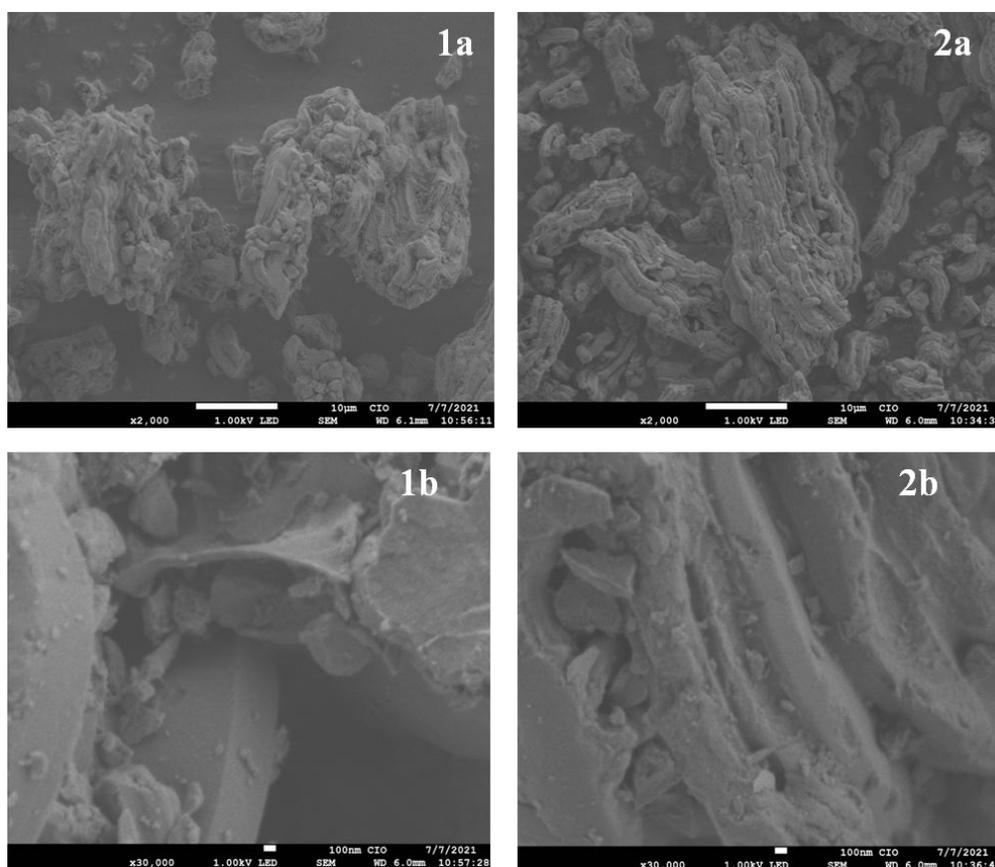
**Figura III.51.** Mapeo elemental de O, Cr, Si (b-d) en M5CrSBA-15.



**Figura III.52.** Mapeo elemental de Si, S, O, Cr (b-d) y espectro EDS de UM5CrSBA-15.

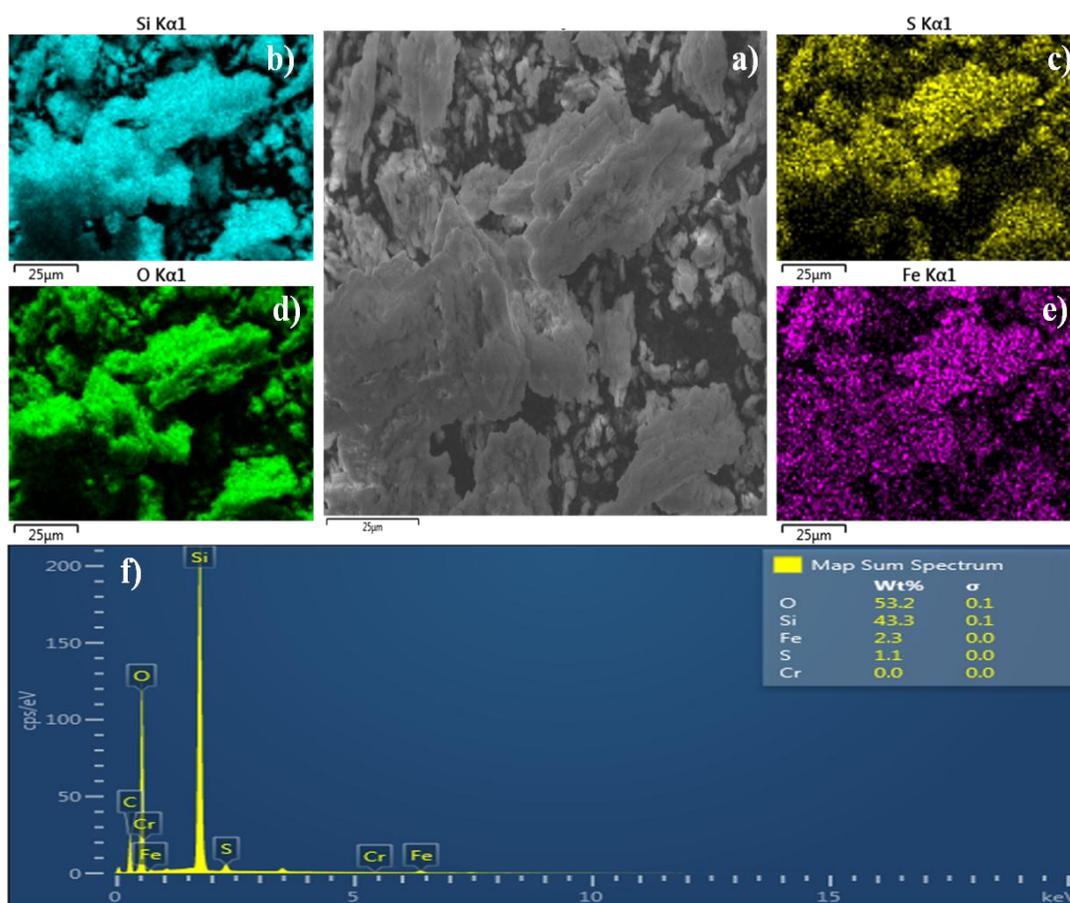
### III.4.4.3 Microscopia Electrónica de barrido (SEM-EDX) de los materiales M2FeSBA-15 y UM2FeSBA-15

En la micrografía del catalizador UM2FeSBA-15 (Figura III.53a) no se observan cambios aparentes respecto a la morfología del catalizador antes de ser usado en la reacción M2FeSBA-15 (Figura III.53b), es decir, presentan una morfología tipo varilla [92]. La muestra UM2FeSBA-15 presenta partículas de mayor tamaño respecto a M2FeSBA-15 debido a la reacción de descomposición térmica del H<sub>2</sub>S y probablemente a la formación de una nueva fase cristalina [224].



**Figura III.53.** Imágenes SEM de las muestras (1a, 1b) M2FeSBA-15 y (2 a y 2b) UM2FeSBA-15.

La micrografía del análisis para el catalizador UM2FeSBA-15 (Figura III.54 b-e) muestra los mapeos elementales donde se puede observar la buena distribución de las especies de hierro y azufre. La composición elemental de los catalizadores UM2FeSBA-15 obtenida por microscopía electrónica de barrido indica la presencia de azufre en la muestra (Figura III.54f). Estos resultados confirman la formación de sulfuro de hierro en las muestras usadas después de la descomposición de  $H_2S$ .



**Figura III.54.** Mapeo elemental de Si, S, O, Cr (b-d) y espectro EDS de UM2FeSBA-15.

## CONCLUSIONES

- Se obtuvieron catalizadores de xFeSBA-15 y xCrSBA-15 con una estructura mesoporosa ordenadas y altas superficies específicas a través del método de impregnación a volumen incipiente.
- La morfología de los catalizadores de xFeSBA-15 es similar a la del soporte, sin embargo, los catalizadores de xCrSBA-15 presentaron cambios de morfología de cadenas largas a tipo banana y forma semiesférica con el incremento de Cr en las muestras.
- Los análisis STEM realizado en los catalizadores presentan canales y tamaños de pared uniformes en el soporte y en las muestras.
- Los resultados obtenidos por EDS y absorción atómica confirman que el Fe y el Cr fueron incorporados en el soporte.
- Los difractogramas a bajos ángulos de los catalizadores obtenidos presentaron un pico de difracción aproximadamente de  $1.1^\circ$ , que se identifica como el patrón típico de estructura hexagonal atribuido al plano de difracción (1 0 0).
- Las muestras 5FeSBA-15 y 10FeSBA-15 presentaron difractogramas a altos ángulos picos de difracción poco intensos debido a que las especies de hierro se encuentran bien dispersas sobre el soporte. Mientras que las muestras de 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentaron picos de difracción del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- Las isothermas de adsorción de los catalizadores son de tipo IV y presentan lazos de histéresis tipo H1, característicos de los sólidos mesoporosos con una medida de poros uniforme.

- En los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR los catalizadores xCrSBA-15 presentan picos de consumo de H<sub>2</sub> los cuales indican la presencia de la reducción de las especies de Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>. Mientras que en las muestras xFeSBA-15 se observaron picos de consumo de H<sub>2</sub> que corresponden a la reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a Fe<sup>0</sup>.
- Los espectros de UV-Vis muestran que todos los catalizadores xCrSBA-15 tienen especies monocromato (Cr<sup>6+</sup>) y las muestras 5CrSBA-15 y 10CrSBA-15 presentaron también especies de Cr<sup>3+</sup>. Las muestras 2FeSBA-15 y 5FeSBA15 presentaron bandas de absorción asignadas a especies tetraédricas del Fe<sup>3+</sup> y la muestra 10FeSBA-15 presenta bandas asignadas a partículas de óxido de Fe de mayor tamaño.
- Se diseñó y construyó un sistema para llevar a cabo la conversión de 2 propanol.
- La actividad catalítica de la reacción de la conversión de 2-propanol en las muestras xCrSBA-15 y xFeSBA-15 indica que son ácidas. Mientras que en M5CrSBA-15 y M10CrSBA-15 no se mejoró el carácter ácido del material sólo se inhibió su desactivación. La reducción de los materiales MxFeSBA-15 mejora el carácter básico del material.
- Se diseñó y construyó el sistema para llevar a cabo la reacción de descomposición del H<sub>2</sub>S.
- Se determinó el tren de absorbedores más eficiente para atrapar el H<sub>2</sub>S que no reaccionaría en la descomposición catalítica. Se colocaron los absorbedores en el siguiente orden: acetato de zinc, CuSO<sub>4</sub> y NaOH.
- Se realizó la descomposición catalítica de H<sub>2</sub>S en los catalizadores MxCrSBA-15 y MxFeSBA-15 a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas.
- Se probó el catalizador M2CrSBA-15 en la reacción de descomposición de H<sub>2</sub>S desde temperatura ambiente y se alcanzó una conversión máxima de hidrógeno de 2.63%, sin

embargo, con el incremento del tiempo se observa una fuerte desactivación que podría deberse al envenenamiento de los centros activos por el azufre.

- En el rango de temperaturas estudiadas las muestras M2CrSBA-15 y M5CrSBA-15 presentaron conversiones similares debido a la posible formación de sulfuro de  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , lo que mejoró el proceso catalítico de descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$ .
- A la temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  el material M5CrSBA-15 presentó una conversión máxima de hidrógeno de 33.2% mientras que el catalizador M10CrSBA-15 mostró una menor conversión debido a la formación de aglomerados, los cuales presentan un bajo grado de sulfuración y una baja actividad catalítica.
- El catalizador M2FeSBA-15 presentó una conversión del 17.02 % de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente, sin embargo, se desactivó después de 40 minutos debido a una contaminación de los sitios activos con azufre.
- Las muestras M5FeSBA-15 y M10FeSBA-15 presentaron conversiones de hidrógeno de 23% a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el catalizador M2FeSBA-15 mostró menores conversiones de hidrógeno. Las muestras M2FeSBA-15 y M10FeSBA-15 presentaron una mayor cantidad de especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y durante el proceso de sulfuración se redujeron a  $\text{Fe}^0$  para formar  $\text{FeS}$ , por lo tanto, la actividad catalítica dependió de la carga de hierro en las muestras.
- Es necesario realizar análisis de: difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía Raman, para determinar la nueva fase sulfurada en las muestras usadas xCrSBA-15 y xFeSBA-15.
- Los catalizadores MxCrSBA-15 y MxFeSBA-15 se ajustaron a la reacción de primer orden con respecto a la descomposición de  $\text{H}_2\text{S}$ .

- El catalizador M5CrSBA-15 presentó un menor valor de energía de activación ( $E_a = 39.77$  kJ/mol) comparado con todas las muestras, por lo tanto, es el catalizador más activo para la descomposición de  $H_2S$ .
- En los espectros de FT-IR de los materiales usados después del proceso de descomposición de  $H_2S$  UMxFeSBA-15 y UMxCrSBA-15 se observó la desaparición de las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Fe y Si-O-Cr debido al proceso de reducción y a la formación de enlaces Fe-S y Cr-S.
- En el mapeo elemental y el espectro EDS de las muestras UM5CrSBA-15 y UM2FeSBA-15 se observó una distribución uniforme de las especies que forman las muestras y la presencia de azufre, lo cual confirma la formación de especies sulfuradas de hierro y cromo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shiva, K. S.; Himabindu, V. *Materials Science for Energy Technologies*, **2019**, 2, 442–454.
- [2] Das, D.; Veziroglu, T. N. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 13-28.
- [3] Baykara, S.Z. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 10605-10614.
- [4] Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, 67, 597-611.
- [5] Preethi, V.; Kanmani, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 3920-3934.
- [6] Uyar, T.S.; Besikci, D. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, 42(4), 2453-2456.
- [7] Acar, C.; Dincer, I. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 1-12.
- [8] Rand, D.A.J. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2011**, 15, 1579–1622.
- [9] James, O.O.; Maity, S.; Mesubi, M.A.; Ogunniran, K.O.; Siyanbola, T.O.; Sahu, S.; Chaubey, R. *Green Chemistry*, **2011**, 13, 2272-2284.
- [10] Parmon, V. N.; *Russian Journal of Organic Chemistry*, **1992**, 8, 1703.
- [11] Palma, V.; Vaiano, V.; Barba, D.; Colozzi, M.; Palo, E.; L. Barbato, L.; Cortese, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 106-113.
- [12] Gutiérrez, J. “El Hidrógeno, Combustible del Futuro”. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales., Vol. 99, No. 1. Madrid, España. **2005**.
- [13] González, R. de G.; López, E.; Velázquez, B. “Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia”. México D.F., México, UACM, **2009**.
- [14] Balat, H.; Kırtay, E. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2010**, 35, 7416-7426.
- [15] Chang, J.H.; Lee, K.S.; Lin, P.J Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 1167-1174.
- [16] Llorca Piqué, J. El hidrógeno y nuestro futuro energético. Ediciones UPC, Catalunya, **2010**.
- [17] Izurieta E.M. Estudio de reactores de canales paralelos para la producción de H<sub>2</sub> a partir de etanol. Universidad Nacional del Sur. Tesis de doctorado de Ingeniería Química. Argentina, **2010**.
- [18] Axer, R.M. Preparando la economía del hidrógeno: Infraestructuras de distribución y repostado a vehículos. En M.Á. Laborde, & F. Rubiera González (Edits.), La energía del Hidrógeno. Buenos Aires, CYTED, **2010**.
- [19] Bockris, J.O'M. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 731-740.
- [20] Winter, C.J. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**, 30, 681-685.
- [21] Linares, J.I.; Hurtado, B.Y.; Moratilla, Soria, B.Y. Colección de avances de ingeniería 2. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAE, Madrid, España, **2007**.
- [22] Schmitt, B.; Pilus Energy, Enero **2011**. [En línea]. Available: <http://pilusenergy.com/blog/black-gold-and-white-diamonds/>.
- [23] Vizcaino, Madridejas A.J. Producción de Hidrógeno por Reformado de Etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados. Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos, **2007**.
- [24] Vázquez, R.; Salinas, F. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. Tecnologías del Hidrógeno y perspectivas para Chile, **2018**.
- [25] Departamento de Energía (DOE), DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record, **2016**.
- [26] Linde Engineering, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, **2017**.
- [27] Goyal, H.B.; Saxena, R.C.; Diptendu, S. Thermochemical conversion of biomass to liquids and gas. In: Pandet A, editor, Handbook of plant-based biofuels. Tribandrum: CRC Press, **2008**.
- [28] Hordiski, M.F. Alternative fuels e the future of hydrogen. 2nd ed. The Fairmont Press, **2008**.
- [29] Balat, M. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33(15), 4013- 4029.
- [30] Marbán, G.; Valdés-Solís T. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32(12), 1625-1637.
- [31] 4th Energy Wave, The Fuel Cell and Hydrogen Annual Review, **2016**.
- [32] International Energy Agency, Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells, **2015**.
- [33] Singh, S.; Jain, S.; Venkateswaran, P.S.; Tiwari, A.K.; Nouni, M.R.; Pandey, J.K.; Goel, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2015**, 51, 623-633.
- [34] Flores Suarez, E. Estado actual del hidrógeno aplicado a celdas de combustible. Universidad Nacional Autónoma de México, **2016**.
- [35] Damen, Mv, K.; Troost, A.; Faaij, W. *Turkenburg, Progress in Energy and Combustion Science*, **2006**, 32(2), 215-246.
- [36] Kumar, A.; Edgar, T.F.; Baldea, M. *Computers & Chemical Engineering*, **2017**, 107, 271-283.
- [37] Abanades, J.C.; Murillo, R.; Fernández, J.R.; Grasa, G.; Martínez, I. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 44(17), 6901-6904.

- [38] Harrison, DP. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47 (17), 6486-6501.
- [39] Department of Energy of the United States (DOE), Hydrogen fuel cell engines: hydrogen use. DOE, **2001**.
- [40] Brown, L.F. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 381-397.
- [41] Fernández-Bolaños, C.; Laborde, M. "Energética del hidrógeno". Contexto, Estado Actual y Prespectivas de Futuro. Universidad de Buenos Aires. Marzo, **2004**.
- [42] IEA, Hydrogen Production & Distribution, 2, **2014**.
- [43] Dunn, S. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 235-264.
- [44] Prins, M.J.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. *Energy*, **2007**, 32, 1248-1259.
- [45] Pieplu A.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Legendre, O.; Nedež, C. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1998**, 40, 409.
- [46] Busca, G.; Pistarino, C. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2003**, 16, 363-371.
- [47] Ouali, S.; Chader, M.; Belhamel, M.; Benziada, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2011**, 36(6), 4103-4109.
- [48] Hanse, M.H.; Ingvorsen, K.; Jørgensen, B.B. *Limnology and Oceanography*, **1978**, 23(1), 68-76.
- [49] Arogo, J.; Zhang, R.H.; Riskowski, G.L.; Day, D.L. *Trans ASAE*, **2000**, 35(4), 1241-1245.
- [50] Huang, L.K.; Wu, Y.L.; Fan, K.X.; Wang, Y.J. *Materials Science Forum*, **2016**, 863, 149-153.
- [51] Reverberi, A.P.; Klemeš, J.J.; Varbanov, P.S.; Fabiano, B. *Journal of Cleaner Production*, **2016**, 136, 72-80.
- [52] Hoşgörmez, H.; Yalçın, M.N.; Soylu, C.; Bahtiyar, I. *Marine and Petroleum Geology*, **2014**, 57, 433-444.
- [53] Machel, H.G. *Sedimentary Geology*, **2001**, 140(1-2), 143-175.
- [54] Neretin, L. N.; Volkov, I.I.; Bottcher, M. E.; Grinenko V. A. *Deep Sea Research*, **2001**, Part I, 48, 2569.
- [55] Kashiya, V. G. *Alternative Power Engineering and Ecology*, **2004**, 2, 10.
- [56] Neklyudov, I. M.; Borts, B.V.; Polevich, O.V.; Tka\_chenko, V. I.; Shilyaev, B.A. *Alternative Power Engineering and Ecology*, **2006**, 12, 23.
- [57] Midili, A.; Ay, M.; Kale, A.; Veziroglu, T. N. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 117-124.
- [58] Gupta, R.P.; Turk, B.S.; Portzer, J.W.; Cicero, D.C. *Environmental Progress*, **2001**, 20, 187-195.
- [59] Startsev, A.N.; Kruglyakova O.V.; Chesalov, Y.A.; Ph Ruzankin, S.; Kravtsov, E.A.; Larina, T.V.; Paukshtis, E.A. *Impact Factor of Topics in Catalysis*, **2013**, 56, 969-980.
- [60] Skrtic, L. Hydrogen sulfide, oil and gas, and people's health. California, USA: University of California, **2006**.
- [61] Powers-Schilling, W.J. Olfaction: Chemical and psychological considerations, in: Proc. of Nuisance Concerns in Animal Management: Odor and Flies Conference, Gainesville, Florida, **1995**.
- [62] Wihebb, A.D.; Khairunnisa, I.; Azmier, M.; Nazri, M.; Kim, J.; Roslee, M. *Reviews in Chemical Engineering*, **2013**, 29, 449-470.
- [63] Clark, P.D.; Dowling, N.I.; Huang, M. *Catalysis Communications*, **2004**, 5, 743-747.
- [64] Barreto, L.; Makihira, A.; Riahi, K. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**, 28(3), 267-284.
- [65] Monnery, W.; Hawboldt, K.; Pollock, A.; Svrcek, W. *Chemical Engineering Science*, **2000**, 55, 5141-5148.
- [66] Lee, E.K.; Jung, K.D.; Joo, O.S.; Shul, Y.G. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 281-284.
- [67] Grunval'd, V.R. *Tekhnologiya gazovoi sery Gaseous Sulfur Technology*. Moscow, Khimiya. **1992**.
- [68] Handbook of Contemporary Gas Processing Technologies. *Neftekhim.Tekhnol*, **1994**, 41, 11-12.
- [69] Mizuta, S.; Kondo, W.; Funjii, K.; Iida, H.; Isshiki, S.; Noguchi, H.; Kikuchi, T.; Sue, H.; Sakai, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, 30, 7
- [70] Moghiman, M.; Javadi, M.; Moghiman, A.; Baghdar, S. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, **2010**, 4(2).
- [71] Cox, B.G.; Clarke P.F.; B.B Pruden, *International Journal of Hydrogen Energy*, **1998**, 23, 531-544.
- [72] Fletcher, E.A.; Noring, J.E.; Murray, J.P. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1984**, 9, 587-593.
- [73] Raymont, M.E.D. *Hydrocarbon Process*, **1975**, 54, 139.
- [74] Fukuda, K.; Dokiya, M.; Kameyama, T.; Kotera, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **1978**, 17, 243-8.
- [75] Chivers, T.; Lau, C. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1978**, 12, 561-569.
- [76] Zaman, J.; Chakma, A. *Fuel Processing Technology*, **1995**, 41, 159-98.
- [77] Mao, Z.; Anani, A.; White, R.E.; Srinivasan, S.; Appleby, A.J. *Journal of the Electrochemical Society*, **1991**, 138, 1299-303.

- [78] Chaudhari, N.S.; Bhirud, A.P.; Sonawane, R.S.; Nikam, L.K.; Warule, S.S.; Rane, V.H. *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 2500-2506.
- [79] Traus, I.; Suhr, H.; Harry, J.E.; Evans, D.R. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **1993**, *13*, 77-91.
- [80] Cao, D.; Adesina, A.A. *Catalysis today*, **1999**, *49*, 23-31.
- [81] Kotera, Y.; Todo, N.; Fukuda, K. US Patent 3856925, **1974**.
- [82] Kotera, Y.; Todo, N.; Fukuda, K. US Patent 4039613, **1977**.
- [83] Chivers, T.; Hyne, J.; Lau, C. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1980**, *5*, 499-506.
- [84] Reshetenko T.V.; Khairulin, S.R.; Ismagilar, Z.R.; Kuznetsov, V.V. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2002**, *27*, 387-394.
- [85] Chivers, T.; Lau, C. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1985**, *10*(1), 21-5.
- [86] Bishara, A.; Salman, O.A.; Khraishi, N.; Marafi, A. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1987**, *12*(10):679-85.
- [87] Meeyoo, V.; Adesina, A.; Foulds, G. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1995**, *56*, 231-240.
- [88] Gwaunza, M.; Adesina, A. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1997**, *62*, 55-62.
- [89] Kraia, T.Z.; Kakkidis, N.; Konsolakis, M.; Marnellos, G.E. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 9753-9762.
- [90] Guldal, N.O.; Figen, H.E.; Baykara, S.Z. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, *40*, 7452-7458.
- [91] Guldal, N.O.; Figen, H.E.; Baykara, S.Z. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *313*, 1354-1363.1
- [92] Guldal, N.O.; Figen, H.E.; Baykara, S.Z. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 1038-1046.
- [93] Jiang, G.; Zhang, X.; Zhang, F.; Liu, Z.; Wang, Z.; Hao, Z.; Lin, C. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, *263*, 118354.
- [94] Burra, K.R.G.; Bassioni, G.; Gupta, A.K. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 22852-22860.
- [95] Galindo-Hernández, F.; Domínguez, J.M.; Portales, B. *Journal of Power Source*, **2015**, *287*, 13-24.
- [96] El-Melih, A.M.; Lovine, L.; Shoaibi, A.; Gupta, A.K. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 4764-4773.
- [97] Chen, J.; Xu, W.; Zhu, J.; Wang, X.; Zhou, J. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 25680-25694.
- [98] Kwok, K.M.; Ong, S.W.D.; Chen, L.; Zeng, H.C. *ACS Catalysis*, **2018**, *8*(1), 714-724.
- [99] Zhang, Z.; Qin, Q.; Ou, Z.; Ran, J. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 26800-26811.
- [100] Luo, M.; Zhou, J.; Xu, W.; Chen, J.; Xiang, M.; Peng, K. *Fuel*, **2020**, *281*, 118729.
- [101] Zhao, L.; Wang, Y.; Wang, A.; Li X.; Song, C.; Hu, Y. *Catalysis Today*, **2019**, *337*, 83-89.
- [102] Ashby, F.; Jones, D. *Materiales para ingeniería 1. España*. Editorial Reverté. **2009**.
- [103] Wang, X.; Jia, J.; Zhao, L.; Sun T. *Water Air Soil Pollution*, **2008**, *193*, 247-257.
- [104] Gómez-Cazalilla, M.; Infantes-Molina, M.; Moreno-Tost, R.; Maireles-Torres, P.J.; Mérida-Robles, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Catalysis Today*, **2009**, *144*, 137-144.
- [105] Sun, Y.; Walspurger, S.; Tessonnier, J.P.; Louis, B.; Sommer, J. *Applied Catalysis*, **2006**, *300*, 1-7.
- [106] Vinu, A.; Sawant, D.P.; Ariga, K.; Hossain, K.Z.; Halligudi, S.B.; Hartmann, M.; Namura, M. *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 5339-5345.
- [107] Weckhuysen, B.M.; Wachs, I.E.; Schoonheydt, R.A. *Chemical Reviews*, **1996**, *96*, 3327-3350.
- [108] Shi, X.; Ji, S.; Wang, K. *Catalysis Letters*, **2008**, *125*, 331-339.104
- [109] Chmielarz, L.; Kuśtrowski P.; Kruszc, M.; Dziembaj, R.; Cool, P.; Vansant, E.F. *Journal of Porous Materials*, **2005**, *12*, 183-191.
- [110] Zhang, W.; Pinnavaia, T.J. *Catalysis Letters*, **1996**, *38*, 261-265.
- [111] Shylesh, S.; Samuel, P.P.; Singh, A.P. *Applied Catalysis A: General*, **2007**, *318*, 128-136.
- [112] Maity, S.K.; Rana, M.S.; Srinivas, B.N.; Bej, S.K.; Murali Dhar, G.; Prasada Rao, T.S.R. *Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, *153*, 121-127.
- [113] Khudaish, E.A.; Ashraf, T.A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, *587*, 108-114.
- [114] Stock, S.; Bretinger, H.; Maier, W.F. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, *174*, 137-146.
- [115] Sing, K. S.; Sing, W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, *57*, 603-619.
- [116] Davis, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C. *Nature*, **1998**, *331*, 698-699.
- [117] Schmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Stahl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C.J.H. *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 4416-4418.
- [118] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.

- [119] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Shlenker, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, 10834-10843.
- [120] Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Xamena, F.X. L. *ACS Catalysis*, **2014**, *4*, 361-378.
- [121] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Science*, **1998**, *279*, 548-552.
- [122] Jarupatrakorn, J.; Tilley, J. D. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 8380-8388.
- [123] Liu, Y. M.; Xu, J.; He, L.; Cao, Y.; He, H.Y.; Zhao, D.Y.; Zhuang, J.H.; Fan, K.N. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 16575-16583.
- [124] Aribol, J.; Cabot, A.; Morante, J.R.; Chen, F.; Liu, M. *Applied Physics Letters*, **2002**, *81*, 3449-3451.
- [125] Moelans, D.; Cool, P.; Baeyens, J.; Vansant, E.F. *Catalysis Communications*, **2005**, *6*, 591-595.
- [126] Calin, N.; Galarneau, A.; Cacciaguerra, T.; Denoyel, R.; Fajula, F. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, *13*, 199-206.
- [127] Zhou, L.; Liu, X.; Li, J.; Wang, N.; Wang, Z.; Zhou, Y. *Chemical Physics Letters*, **2005**, *41*, 6-9.
- [128] Rossinyol, E.; Arbiol, J.; Peiro, F.; Cornet, A.; Morante, J.R.; Tian, T. B.; Zhao, D. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, *109*, 57-63.
- [129] Yu, C.; Fan, J.; Tian, B.; Zhao, D. *Chemistry of Materials*, **2004**, *16*, 889-898.
- [130] Sayari, A.; Han, B.H.; Han Y. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*, 14348-14349.
- [131] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Joo, S.H.; Ryoo, R. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 2205-2213.
- [132] Valle Vigón, P. Síntesis de materiales mesoporosos compuestos, sílice/carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales con propiedades avanzadas. Tesis Universidad de Oviedo, **2013**.
- [133] Van Grieken R.; Calleja, G.; Stucky, G. D.; Melero, J. A.; García, R. A.; Iglesias, J. *Langmuir*, **2003**, *19*, 3966-3973.
- [134] Johansson, E.M. Tesis Licenciatura, Universidad Linköping, **2010**.
- [135] Salager, J.L.; Fernández, A. Cuaderno FIRP S 301-PP módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, **2004**.
- [136] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120* (24), 6024-6036.
- [137] Evans, D.F. Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [138] Kang, K.; Rhee, H. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, *84*, 34-40.
- [139] Kim, J.M.; Stucky, G.D. *Chemical Communications*, **2000**, 1159-1160.
- [140] Fulvio, P.F.; Pikus, S.; Jaroniec, M. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, *287*, 717-720.
- [141] Fragozo Montes de Oca, A.A. Tesis de Mestría en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Politécnico Nacional, **2017**.
- [142] Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüth, F. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, *65*, 1-29.
- [143] Bérubé, F.; Kaliaguine, S. *Microporous Mesoporous Materials*, **2008**, *115*, 469-479.
- [144] Vinu, A.; Ariga, K.; Mori, T.; Nakanishi, T.; Hishita, S.; Golberg, D.; Bando, Y. *Advanced Materials*, **2005**, *17*, 1648-1652.
- [145] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W., *Chemistry of Materials*, **1994**, *6*(11), 2070-2077.
- [146] Sáinz-Pardo, J. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, **2007**.
- [147] Amorosa, M.K.; Mohammed, I.A.; Yaro, S.A. *Nafta*, **2010**, *61*(2), 85-92.
- [148] Garrett, R. L.; Clark, R. K.; Carney, L.L.; Grantham, C. K. "Chemical Scavengers for Sulphides in Water-Base Drilling Fluids," SPE Paper, Annual Mtg., Houston, June, pp 787-794, **1979**.
- [149] Remy, H.: *Treatise on Inorganic Chemistry*, Elsevier Publishing Co., New York City, ) 2, 434ff, **1956**.
- [150] Rickard, D. T.; *Stockholm Contributions to Geology*, **1969**, *20*, 67-95.
- [151] Gómez-Cazalilla, M.; Mérida-Robles, J. M.; Gurbani, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, *180*, 1130-1140.
- [152] Klug, H.P.; Alexander, L.E. *X-Ray Diffraction*, Wiley, NY, USA, Second Edition, 656-670, **1974**.
- [153] Dietz, W.A. *Journal of Chromatographic Science*, **1967**, *5*, 68-71.
- [154] Blades, A.T. *Journal of Chromatographic Science*, **1973**, *11*(5), 251-255.
- [155] Beitsaeed, A.; Bahrami, E.; Vaziri, M. *Fast, feasible and safe method for evaluation of H<sub>2</sub>S Scavenger performance in acidizing laboratory*.

- [156]Aguilar-García, E. Síntesis y Caracterización de catalizadores dopados en SBA-15 para su uso en la obtención de hidrógeno a partir de productos de biogás. Trabajo de avances de Tesis Doctorado. Puebla, México, B.U.A.P, **2019**.
- [157]Mimura, N.; Okamoto, M.; Yamashita, H.; Oyama S. T.; Murata, K. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110* (43), 21764-21770.
- [158] Shupack, S. I. *Environmental Health Perspectives*, **1991**, *92*, 7-11.
- [159] Cuesta Zapata, P. M.; Nazzarro, M. S.; Parentis, M. L.; Gonzo, E. E.; Bonini, N. A. *Chemical Engineering Science*, **2013**, *101*,374-381.
- [160]Wang, G.; Zhang, L.; Deng, J.; Dai, H.; He, H.; Au, C. T. *Applied Catalysis A: General*, **2009**, *355*, 192–201.
- [161]Zhang, L.; Zhao, Y.; Dai, H.; He, H.; C. T. Au. *Catalysis Today*, **2008**, *131*, 42–54.
- [162]Liu, Y. M.; Cao, Y.; Yi, N.; Feng, W. L.; Dai, W. L.; Yan, S. R.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Journal of Catalysis*, **2004**, *224*, 417–428.
- [163] Kumar, M. S.; Hammer, N.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D.; Walmsley, J. C.; Øye, G. *Journal of Catalysis*, **2009**, *261*, 116–128.
- [164] Charan, P. H. K.; Rao, G. R. *Journal of Chemical Sciences*, **2015**, *127*, 909-919.
- [165] Liu, H.; Li, Y.; Wu, H.; Takayama, H.; Miyake, T.; He, D. (2012). *Catalysis Communications*, **2012**, *28*,168-173.
- [166]McMurdie H.; Morris, M.; Evans, E.; Paertzkin, B.; Ng-Wong, W.; Zhang, Y.; Hubbard, C. R. *Power Diffraction*, **1987**, *2*, 41–52.
- [167]Basaldella, E. I.; Tara, J. C.; Aguilar, Armenta, G.; Patiño, Iglesias, M. E. *Journal of Porous Materials*, **2007**, *14*, 273-278.
- [168]Gregg, S. L.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edn., Academic Press INC, London, pp. 233-234, **1982**.
- [169]Marcus, Y. *Journal of Solution Chemistry*, **1983**, *12*: 271-275.
- [170]Shukla, P.; Wang, S.; Sun, H.; Ang, H-M.; Tadó, M. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, *164*, 255-260
- [171]Tsoncheva, T.; Roggenbuck, J.; Paneva, D.; Dimitrov, M.; Mitov, I.; Fröba, M. *Applied Surface Science*, **2010**, *257* (2), 523-530.
- [172] Jitianu, A.; Crisan, M.; Meghea, A.; Rau, I.; Zaharescu, M. *Journal Materials Chemistry*, **2002**, *12*, 1401-1407.
- [173] Trejda, M.; Brys, M.; Ziolk, M. *RSC Advances*, **2014**, *4* (108), 62940-62946.
- [174]Fouad, N. E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**, *60*, 541–547.
- [175]Cavani, F.; Koutyrev, M.; Trifiro, F.; Bartolini, A.; Ghisletti, D.; Iezzi, R.; Santucci, A. *Journal of Catalysis*, **1996**, *158*, 236–250
- [176] Zhao, X.; Wang, X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, *261* (2), 225-231.
- [177] Trejda, M.; Wojtaszek, A.; Ziolk, M.; Kujawa, *Journal Applied Catalysis A: General*, **2009**, *365*: 135–140.
- [178] Michorczyck, P.; Ogonowski, J.; Zeńczak, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2011**, *349*, 1-12.
- [179]Weckhuysen, B.M.; Verberckmoes, A.A.; De Baets, A.R.; Schoonheydt, R.A. *Journal of Catalysis*, **1997**, *166*, 160-171.
- [180]Yamashita, H.; Yoshizawa, K.; Ariyuki, M.; Higashimoto, S.; Che, M.; Anpo, M. *Chemical Communications*, **2001**, 435-436
- [181]Elias, V.; Sabre, E.; Sapag, K.; Casuscelli, S.; Eimer, G. *Applied Catalysis A: General*, **2012**, *413-414*: 280-291
- [182]Nondek, L.; Sedláček, J. *Journal of Catalysis*, **1975**, *40*: 34-39.
- [183]Ogonowski, J.; Skrzyńska, E. *Catalysis Letters*, **2008**, *121*,234-240.
- [184]Nijhuis, T. A.; Tinnemans, S. T.; Visser, T.; Weckhuysen, B. M. *Chemical Engineering Science*, **2004**, *59*, 5487-5492.
- [185]Weckhuysen, B.M.; De Ridder, L. M.; Schoonheydt, R. A. *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, 4756-4763.
- [186]Botavina, M. A.; Agafonov, Y. A.; Gaidai, N. A.; Groppo, E.; Cortés, Corberán, V.; Lapidus, A. L.; Martra, G. *Catalysis Science & Technology*, **2016**, *6*, 840-850.
- [187] Chen, X.; Shen, Y. F.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Journal of Catalysis*, **2001**, *197*, 292–302.

- [188] Silverstein, R. M.; Webster F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6<sup>th</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, Inc. pp 90, 108, 140, **1998**.
- [189] Zhang, Y.; Deng, J.; Zhang, L.; Dai, H. *Chinese Science Bulletin*, **2014**, 59(31), 3993–4002.
- [190] Mureddu, M.; Ferino, I.; Musini, A.; Ardu, A.; Rombi, E.; Cutrufello, M.G.; Deiana, P.; Fantauzzi, M.; Cannas, C. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 19396–19406.
- [191] Yongsheng, L.; Yong, C.; Liang, L.; Jinlou, G.; Wenru, Z.; Lei, L.; Jianlin, S. *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 366, 57–64.
- [192] Vinu, A.; Sawant, D.P.; Ariga, K.; Hossain, K.Z.; Halligudi, S.B.; Hartmann, M.; Nomura, M. *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 5339–5345.
- [193] Palacio, R.; Gallego, J.; Gabelica, Z.; Batiot-Dupeyrat, C.; Barrault, J.; Sabine Valange, S. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 504, 642–653.
- [194] Hu, L.X.; Xu, D.D.; Zou, L.P.; Yuan, H.; Hu, X. (2015) *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2015**, 31 (4), 771–782.
- [195] Wang, Y.; Ren, J.; Liu, X.; Wang, Y.; Guo, Y.; Guo, Y.; Lu, G. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 326, 158–165.
- [196] Mokhonoana, M.P.; Coville, N.J. *Materials*, **2009**, 2, 2337–2359.
- [197] Reyes-Carmona, A.; Dolores-Soriano, M.; López-Nieto, J.M.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Jones, D.J.; Jiménez-López, E. *Catalysis Today*, **2013**, 210, 117–123.
- [198] Da Costa Borges Soares, M.; Fernandes Barbosa, F.; Morales Torres, M.A.; Valentini, A.; Dos Reis Albuquerque, A.; Sambrano, J.R.; Pergher, S.B.C.; Essayem, N.; Pinheiro Braga T. *Catalysis Science & Technology*, **2019**, 9, 2469.
- [199] Decyk, P.; Trejda, M.; Ziolk, M. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8, 635–654.
- [200] Decyk, P.; Trejda, M.; Ziolk, M.; Kujawa, J.; Głaszczka, K.; Bettahar, M.; Monteverdi, S.; Mercy, M. *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 146–155.
- [201] Guan, Y.; Li, Y.; van Santen, R.A.; Hensen, E.J.M.; Li, C. *Catalysis Letters*, **2007**, 117, 18–24.
- [202] Elías V.R.; Ferrero, G.O.; Oliveira, F.G.; Eimer, G.A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 236, 218–227.
- [203] Liu, H.; Yu, T.; Fan, S.; Wang, J.; Shen, M. *Catalysis Science & Technology*, **2004**, 4, 1350–1356.
- [204] Reymond, J.P.; Pommier, B. *Catalyst Deactivation*, **1999**, 126, 299–306.
- [205] Jiang, M.; Koizumi, N.; Yamada, M. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(32), 7636–7643.
- [206] Yang, R.; Liu, G.; Li, M.; Zhang, J.; X. Hao. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 158, 108–116.
- [207] Bian, G.; Oonuki, A.; Koizumi, N.; Nomoto, H.; Yamada, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 186, 203–213.
- [208] Rodriguez, J.A.; Jirsak, T.; Pérez, M.; Chaturvedi, S.; Kuhn, M.; González, L.; Maiti, A. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 12362–12370.
- [209] Jirsak, T.; Dvorak, J.; Rodriguez, J.A. *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 5550–5559.
- [210] Dumeignil, F.; Amano, H.; Wang, D.; Qian, E.W.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 249, 255–263.
- [211] Yumura, M.; Furimsky, E. *Applied Catalysis A: General*, **1985**, 16, 157–167.
- [212] Rodriguez, J.A.; Chaturvedi, S.; Diebold, U.; Kuhn, M.; Van Ek, J.; Robbert, P.S.; Geisler, H.; Ventrice, C.A. *Journal of Chemical Physics*, **1997**, 107, 9146–9156.
- [213] Nigussa, K.N.; Borck, Ø.; Støvneng, J.A. *Corrosion Science*, **2016**, 111, 1–12.
- [214] Kaloidas, V.E.; Papayannakos, N.G. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1987**, 12, 403–409.
- [215] Nayaran, P.B.V.; Anderegg, J.W.; Chen, W. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1982**, 27, 233–242.
- [216] Zagoruiko, A. *Catalysis Today*, **2019**, 329, 171–176.
- [217] Jiang, D.E.; Carter, E.A. *Surface Science*, **2005**, 583, 60–68.
- [218] Fan, H.; Shanguan, J.; Liang, L.; Shen, F.; Li, C. *Energy Fuels*, **2010**, 24, 3784–3788.
- [219] Lin, C.; Qin, Wu, Dong, C. *Applied Surface Science*, **2016**, 387, 720–731.
- [220] Meeyo, V.; Adesina, A.A. *Chemical Engineering Communications*, **1996**, 144, 1–17.
- [221] Lapkin, A.; Bozkaya, B.; Mays, T.; Borello, L.; Edler, K.; Crittenden, B. *Catalysis Today*, **2003**, 81, 611–621.
- [222] Wang, X.; Sun, T.; Yang, J.; Zhao, L. Jia, J. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 142, 48–55.
- [223] Davydov, A.; Chuang, K.T.; Sanger, A.R. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102, 4745–4752.

[224] Su, Y-M.; Huang, C-Y.; Chyou, Y-P.; Svobod, K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**,1-7.