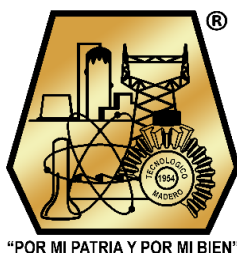




INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ SOPORTADO EN
ZR-SBA-15 PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN DE GREEN DIÉSEL

Que para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Beatriz García González

G15070857

No. CVU de CONACyT 1238854

Director de Tesis

Dra. Rebeca Silva Rodrigo

No. CVU de CONACyT 6910

Co-director de Tesis

Dr. José Aaron Melo Banda

Cd. Madero, Tamaulipas

marzo 2026



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **16/Enero/2026**

Oficio No. U1.016/2026

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. BEATRIZ GARCÍA GONZÁLEZ
No. DE CONTROL G15070857
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SECRETARIO:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SINTÉISIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES $H_3PW_{12}O_{40}$ SOPORTADOS EN Zr-SBA-15
PARA SU USO EN LA PRODUCCIÓN GREEN DIÉSEL"**

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Por Mi Patria y Por Mi Bien"®


RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
RCG/DW/aapl



Dedicatoria

Quiero dedicarle este logro a las personas más importantes en mi vida, quienes caminaron conmigo en cada etapa de este proceso, y que, con su amor y apoyo, hicieron posible que hoy pueda concluir este capítulo de mi vida.

A mi mamá, Lidia, por ser mi fuerza más grande. Por sus palabras llenas de amor, por su fe en mi incluso cuando yo me sentía perdida. Gracias mami por ser mi refugio eterno.

A mi papá, Ernesto, por sus palabras que llevo grabadas en el corazón, recuerdo hace muchos años cuando era pequeña, me dijo que él deseaba que yo lo superara, que siguiera estudiando, que le gustaría que yo tuviera una Maestría y si se podía un Doctorado, ya que él no tuvo la oportunidad de continuar. Hoy le dedico este logro a él en especial, porque este logro también es suyo, él me motivó a continuar, me impulsó a llegar más lejos de lo que imaginé y me enseñó que cada paso que doy, honra también su esfuerzo y los grandes sacrificios que hace un padre por ver superados a sus hijos. Gracias papi, por todo lo que has invertido en mí, las semillas que sembraste hace muchos años, hoy te rinden frutos. Este logro es para ti y por ti.

A mis hermanos, por ser mi compañía en este camino. Gracias por sus risas que aligeraron mis días difíciles y por recordarme siempre que no estoy sola. Su apoyo, su cariño y su presencia ha sido un abrazo constante en este camino.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que me acompañaron en este viaje académico y emocional.

Principalmente quiero agradecer a Dios, por brindarme vida, salud y amor durante todos estos años.

A mi directora de tesis, la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, fue un honor trabajar con usted, gracias por brindarme todo su apoyo y guiarme durante todo este trayecto con tanta dedicación.

Al Dr. José Aaron Melo Banda y la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala quienes son parte de mi comité y me brindaron su apoyo, su asesoría y guía durante el desarrollo del proyecto.

A mi familia, quiero agradecerles por ser mi refugio. Gracias por cada abrazo y por cada palabra de aliento, por limpiar mis lágrimas, por motivarme y ayudarme a continuar cuando el camino se hizo difícil y quise desistir de mi meta. Gracias por ser el pilar más fuerte que me sostuvo durante este camino.

A mis compañeros y amigos, quienes me apoyaron académicamente y emocionalmente, quienes me aconsejaron e hicieron este proceso menos solitario y más llevadero.

A mi compañero, el Mtro. David Alejandro de la Torre González por brindarme su apoyo cuando más lo necesite. Por su colaboración durante el proceso de reacción de esta investigación, por brindarme el apoyo de transporte al centro de investigación, por aconsejarme y motivarme a continuar cuando las cosas se complicaron, gracias por hacerme reír, por ser esa luz en mis momentos más oscuros.

A mis profesores, quienes me brindaron su conocimiento y las herramientas necesarias para mi formación profesional: Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dr. José Aaron Melo Banda, Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre, Dr. Ricardo García Alamilla, Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química y darme acceso a las instalaciones y a los laboratorios necesarios para el desarrollo de este proyecto.

Se agradece al proyecto TecNM 19000.23-P

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto. Con número de beca: 1238854.

Se agradece al Dr. Felipe Caballero Briones por la ayuda brindada para el análisis de DRX, a la Dra. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO, al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas y a los Ings. Mario Herrera, Ariel Bagundo y Daniel Brito por el mantenimiento correctivo del difractómetro D-8 Advance.

Se agradece a la Dra. Amelia Olivas Sarabia por la obtención de resultados acidez mediante TPD-NH₃, las micrografías TEM, y SEM realizados en el departamento de Nanocatálisis ubicado en el Centro de Nanotecnología y Nanociencias CNyN de la UNAM de Ensenada, Baja California.

Se agradece al Dr. Eduardo Terrés Rojas por la obtención de micrografías SEM llevadas a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Finalmente se agradece al Dr. Josué Pérez Sánchez, por sus recomendaciones, asesoramiento y apoyo durante el proyecto.

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria	IV
Agradecimientos	V
Resumen	XVIII
Abstract	XXI
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Justificación	3
Hipótesis	4
CAPÍTULO I	5
Generalidades	5
1.1 Catálisis	5
1.2 SBA-15	7
1.3 Modificación de SBA-15 con Zr.	8
1.4 Ácido Fosfotúngstico	8
1.5 Estructura Keggin	8
1.6 Energías renovables	10
1.7 Biocombustibles	11
1.8 Green Diésel	12
1.9 Materia prima para obtención de Green Diésel	14
1.9.1 Propiedades químicas del aceite de palma	16
1.9.2 Aceite de palma (<i>Elaeis guineensis</i>) como fuente de biocombustible	17
	VII

1.9.3. Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma y su importancia en la producción de Green Diésel	18
1.10 Hidroconversión catalítica	20
CAPÍTULO II	23
Antecedentes	23
CAPÍTULO III	27
Metodología	27
3.1 Síntesis del SBA-15	28
3.2 Síntesis de soporte de SBA-15 modificado con Zr	30
3.3 Impregnación de $H_3PW_{12}O_{40}$	33
3.4 Técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores	35
3.4.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	35
3.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	37
3.4.4 Fisisorción de N_2	37
3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	38
3.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
3.4.7 Desorción Programada por Temperatura de Amoníaco (TPD-NH ₃)	40
CAPÍTULO IV	41
Resultados	41
4.1. Caracterización de los soportes obtenidos	42

4.1.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	42
4.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	45
4.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	50
4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	56
4.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	58
4.1.7 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	73
Referencias	79
Anexos	85

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. 1. Representación esquemática de la estructura mesoporosa SBA-15 y sus grupos silanol superficiales .	7
Figura 1.2. Modelos estructurales del anión α -Keggin y ejemplos de configuraciones características de otros polioxometalatos .	10
Figura 1.3. Clasificación de las generaciones de biocombustibles .	12
Figura 1.4. Distribución global de materias primas para la producción de biocombustibles 2016 .	14
Figura 1.5. Distribución global de materias primas para la producción de biocombustibles 2021. .	15
Figura 1.6. Variedad de frutos de palma africana: a) Deli x Ekona, b) Deli x Ghana, y c) Deli x Nigeria .	18
Figura 1.7. Hidrogenación de triglicéridos a través de las tres vías de reacción	22

CAPÍTULO III

Figura 3.1. Esquema general del procedimiento empleado en el proyecto.	27
Figura 3.2. Diagrama de proceso de síntesis de SBA-15 puro.	29
Figura 3.3. Diagrama de proceso de síntesis del soporte Zr-SBA-15.	32
Figura 3.4. Diagrama de proceso de impregnación de $H_3PW_{12}O_{40}$, en Zr-SBA-15.	34

CAPÍTULO IV

Figura 4.1. Distribución de tamaño de partícula para "SP".....	42
Figura 4.2. Distribución de tamaño de partículas para " ZrS_1 ".	43
Figura 4.3. Distribución de tamaños de partículas para " $10\%\text{ZrS}_1$ ".	44
Figura 4.4. Distribución de tamaño de partículas para " $20\%\text{ZrS}_1$ ".	45
Figura 4.5. Espectro FTIR del soporte "SP".....	46
Figura 4.6. Espectro FTIR del soporte modificado ZrS_1	47
Figura 4.7. Espectro FTIR de la muestra impregnada " $10\%\text{ZrS}_1$ ".	48
Figura 4.8. Espectro FTIR de la muestra impregnada " $20\%\text{ZrS}_1$ ".	49
Figura 4.9. Difractograma a ángulo bajo del material "SP".	50
Figura 4.10. Difractograma a ángulo alto de la muestra " ZrS_1 ".	51
Figura 4.11. Difractograma a ángulo bajo de la muestra " ZrS_1 ".	52
Figura 4.12. Difractograma a ángulo alto de la muestra impregnada " $10\%\text{ZrS}_1$ ".	53
Figura 4.13. Difractograma a ángulo bajo de la muestra impregnada " $10\%\text{ZrS}_1$ ".	54
Figura 4.14. Difractograma a ángulo alto de la muestra " $20\%\text{ZrS}_1$ ".	55
Figura 4.15. Difractograma a ángulo bajo de la muestra " $20\%\text{ZrS}_1$ ".	56
Figura 4.16. Micrografía TEM de la muestra " ZrS_1 " con magnificación de 50 nm.....	57
Figura 4.17. Micrografía TEM de la muestra " ZrS_1 " con magnificación de 200 nm.....	57
Figura 4.18. Micrografía SEM de la muestra "SP" con magnificación x2000.....	58

Figura 4.19. Espectro EDS de la muestra "SP".	59
Figura 4.20. Micrografía SEM de la muestra "ZrS ₁ " con magnificación x2000.	60
Figura 4.21. Espectro EDS de la muestra "ZrS ₁ ".	60
Figura 4.22. Micrografía SEM de la muestra "10%ZrS ₁ " con magnificación x2000.	61
Figura 4.23. Micrografía SEM de la muestra "20%ZrS ₁ " con magnificación x2000.	62
Figura 4.24. Espectro EDS de la muestra "10%ZrS ₁ ".	63
Figura 4.25. Espectro EDS de la muestra "20%ZrS ₁ ".	63
Figura 4.26. Micrografía SEM de la muestra "ZrS ₁ " con magnificación x500 obtenida en el IMP.	64
Figura 4.27. Micrografía SEM de la muestra "ZrS ₁ " con magnificación x5,000 obtenida en el IMP.	64
Figura 4.28. Micrografía SEM de la muestra "ZrS ₁ " con magnificación x10,000 obtenida en el IMP.	65
Figura 4.29. Micrografía SEM de la muestra "ZrS ₁ " con magnificación x20,000 obtenida en el IMP.	65
Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de la muestra "SP".	67
Figura 4.31. Distribución de tamaño de poro de la muestra "SP".	67
Figura 4.32. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra "ZrS ₁ ".	68
Figura 4.33. Distribución del diámetro de poro de la muestra "ZrS ₁ ".	69
Figura 4. 34. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra "10%ZrS ₁ ".	70

Figura 4. 35. Distribución del diámetro de poro de la muestra "10%ZrS ₁ ".	70
Figura 4. 36. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra "20%ZrS ₁ ".	71
Figura 4. 37. Distribución del diámetro de poro de la muestra "20%ZrS ₁ ".	72
Figura 4.38. Termograma de desorción de NH ₃ y distribución de sitios ácidos.	75

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1.1. Características típicas del diésel y sus sustitutos renovables.13

Tabla 1.2. Composición porcentual de ácidos grasos presentes en el aceite de palma.16

CAPÍTULO III

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación del soporte SBA-15.28

Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la preparación del soporte Zr-SBA-15.30

Tabla 3.3. Reactivos utilizados para la preparación del catalizador.....33

Tabla 3.4. Técnicas de caracterización empleadas a soportes y catalizadores.35

CAPÍTULO IV

Tabla 4.1. Nomenclatura y descripción de los soportes.41

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores.66

Tabla 4.3. Propiedades de acidez superficial obtenidas por TPD-NH₃.73

Nomenclatura

%	Porcentaje
% m/m	Porcentaje en masa/masa
% p/p	Porcentaje en peso
°	Grados
°C	Grados celsius
µm	Micrómetro
10%ZrS ₁	Material Zr-SBA-15 impregnado con ácido fosfotúngstico al 10%
20%ZrS ₁	Material Zr-SBA-15 impregnado con ácido fosfotúngstico al 20%
2θ	Ángulo de difracción
3R-CH ₃	Tres moléculas de hidrocarburos de alcano
Å	Åmstrong
AA	Adsorción Atómica
Al	Aluminio
As	Área Superficial
BET	Brunauer- Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BTL	Biomasa a líquido
C	Carbono
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₈ H ₂₀ OSi	Fórmula molecular del tetraetil ortosilicato
cc/g	Centímetro cúbico por gramo
CinvestavIPN	Centro de Investigación del Instituto Politécnico Nacional
C _n	Contenido de n átomos de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Col.	Colaboradores
Cu	Cobre
DLS	Dispersión de luz dinámica
DME	Dimetil éter
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de rayos X
dV (log d)	Derivada del volumen respecto al logaritmo del diámetro
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.
EO ₂₀ , PO ₇₀ , EO ₂₀ (70)	Polímero de tribloque de óxido de etileno (20) y óxido de propileno
ETOH	Etanol
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
FFA	Ácidos grasos libres
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier
g	Gramos
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

h	Hora
H	Hidrógeno
H	Histéresis
H ₂ O	Agua
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Ácido fosfotúngstico
HCl	Ácido clorhídrico
HPA	Heteropoliácido
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada
K	Potasio
KBr	Bromuro de potasio
Keggin	Estructura química de aniones polioxometalatos.
Kg	Kilogramo
kV	Kilovoltio
M	Molar
m ³	Metro Cúbico
MCM-41	Material mesoporoso cristalino móvil-41
mg	Miligramo
mg/kg	Miligramo por kilogramo
Min	Minutos
MJ/kg	Mega Julio por kilogramo
ml	Mililitros
mm	Milímetro
Mo	Molibdeno
mV	Milivoltio
N	Nitrógeno
Na	Sodio
NaCl	Cloruro de sodio
Ni	Niquel
nm	Nanómetro
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O	Oxígeno
P	Fósforo
P/Po	Presión relativa
P-123	Pluronic 123
pH	Potencial de hidrógeno
POM	Ácidos polioxometálicos
PSI	Libra por pulgada cuadrada
R	Cadena alquílica larga de ácido graso
SBA	Santa Barbara Amorphous
SBA-15	Sílice mesoporosa ordenada tipo Santa Barbara Amorphous-15
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Si	Silicio

Si-O	Enlace siloxano
SiO ₂	Dióxido de silicio
Si-OH	Grupo silanol
SP	Soporte catalítico puro
TEM	Microscopía electrónica de barrido
TEOS	Tetraetil ortosilicato
Ti	Titanio
TPD-NH ₃	Desorción a temperatura programada de amoníaco
TPRWin	Software de análisis de datos de reducción a temperatura programada
u.a.	Unidades arbitrarias
UCSB	Universidad de California en Santa Barbara
ULSD	Diésel de ultra bajo contenido de azufre
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta visible
V	Vanadio
V _p	Volumen de poro
W	Tungsteno, Wolframio
XM ₁₂ O ₄₀	Estructura general de anión de Keggin
Zn	Zinc
Zr	Zirconio
ZrS ₁	Material SBA-15 modificada con Zirconio
Zr-SBA-15	SBA-15 modificado con Zirconio

Resumen

El aumento en el consumo energético mundial y la necesidad de reducir el impacto ambiental asociado a los combustibles fósiles han impulsado el desarrollo de alternativas renovables capaces de sustituir parcial o totalmente a los combustibles convencionales. Entre estas alternativas, la conversión catalítica de aceites vegetales representa una vía prometedora para la obtención de biocombustibles avanzados, como el Green Diesel. Este trabajo se centra en el diseño, síntesis y caracterización de un material catalítico basado en Zr-SBA-15 modificado con ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

El soporte SBA-15 fue seleccionado por su estructura mesoporosa altamente ordenada, su estabilidad térmica y su gran área superficial, características adecuadas para facilitar la dispersión de especies activas y permitir el ingreso de moléculas de gran tamaño. La incorporación del Zirconio tuvo como finalidad aumentar la acidez superficial y aportar sitios activos adicionales, mientras que el heteropolíácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ se impregnó mediante el método de saturación, para enriquecer la actividad catalítica global del material. El enfoque principal de esta investigación fue analizar cómo estas modificaciones estructurales y químicas influían en la estabilidad, acidez y accesibilidad del material sintetizado.

La caracterización estructural, morfológica y textural se realizó mediante diversas técnicas. Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) confirmaron que los materiales preservan una morfología uniforme con superficies asociadas a la presencia de canales mesoporosos bien definidos. De manera complementaria, la micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) permitió observar que la estructura ordenada del SBA-15 se mantiene aún después de la incorporación de Zirconio, lo que indica una buena dispersión del metal, sin obstrucción significativa de los canales.

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) mostró que la introducción de zirconio origina un patrón característico de materiales amorfos, evidenciando una dispersión uniforme de este elemento. Tras la impregnación del heteropolíácido, aparecieron picos adicionales que confirman la presencia del HPA en el sólido, tanto en fase dispersa como parcialmente

cristalizada, sin que ello comprometa la organización mesoporosa del soporte. Estos resultados demostraron la capacidad del Zr-SBA-15 para albergar especies activas sin perder estabilidad estructural.

Con el objetivo de analizar el comportamiento coloidal del material, se llevó a cabo un estudio por Dispersión de Luz Dinámica (DLS). Los resultados evidenciaron un incremento moderado en el tamaño hidrodinámico tras la incorporación del HPA, atribuible a su presencia en la superficie del soporte. No obstante, no se detectó la formación de agregados de gran tamaño, lo cual indica que los materiales mantienen una buena estabilidad en suspensión, lo cual es importante para su manipulación y potencial aplicación catalítica.

La técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) permitió confirmar la incorporación efectiva del heteropoliácido al material. Se identificaron bandas características de la estructura Keggin del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, y se observaron variaciones en las señales asociadas a grupos silanoles del soporte, lo que indica la existencia de interacciones entre el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y los sitios hidroxilo del Zr-SBA-15. Estas interacciones influyen en la estabilidad y en la disposición de las especies activas dentro del sólido.

El análisis textural mediante adsorción-desorción de N_2 (BET) reveló la presencia del Zirconio y del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ reduce parcialmente el área superficial específica y el volumen de poro, consecuencia esperada de la ocupación de los canales mesoporos por las especies impregnadas. Sin embargo, los valores obtenidos permanecen dentro del rango adecuado para permitir la difusión de reactivos, lo cual es indispensable en reacciones que involucran moléculas grandes como las presentes en aceites vegetales.

Finalmente, el estudio por Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD- NH_3) mostró que la impregnación con $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ aumenta la acidez del material en comparación con el soporte inicial. Se identificó una distribución equilibrada de sitios ácidos débiles, moderados y fuertes.

En conjunto, los resultados obtenidos por DLS, FTIR, DRX, TEM, SEM, BET y TPD-NH₃ demuestran que el material Zr-SBA-15 modificado con H₃PW₁₂O₄₀ presenta propiedades estructurales, texturales y ácido-catalíticas adecuadas para su aplicación en procesos de producción de biocombustibles. La preservación de la organización mesoporosa, la correcta dispersión de las especies activas y la elevada acidez del sólido respaldan su potencial como catalizador para la obtención de Green Diésel a partir de aceite vegetal. Este trabajo aporta elementos relevantes para el desarrollo de materiales catalíticos más eficientes y fundamenta futuras investigaciones orientadas a optimizar la actividad del catalizador y explorar su desempeño en diferentes condiciones de reacción y con diversas materias primas de origen biológico.

Abstract

The increase in global energy consumption and the need to reduce the environmental impact associated with fossil fuels have driven the development of renewable alternatives capable of partially or fully replacing conventional fuels. Among these alternatives, the catalytic conversion of vegetable oils represents a promising route for obtaining advanced biofuels, such as Green Diesel. This work focusses on the design, synthesis, and characterization of a catalyst material based on Zr-SBA-15 modified with phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

The SBA-15 support was selected due to its highly ordered mesoporous structure, thermal stability, and large surface area, which make it suitable for facilitating the dispersion of active species and allowing the diffusion of large molecules. Zirconium was incorporated to enhance surface acidity and introduce additional active sites, while the heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was impregnated using the saturation method to strengthen the overall catalytic activity of the material. The main objective of this study was to analyze how these structural and chemical modifications influenced the stability, acidity, and accessibility of the synthesized material.

Structural, morphological, and textural characterization was carried out through various techniques. Scanning Electron Microscopy (SEM) images confirmed that the materials maintain a uniform morphology with surfaces associated with well-defined mesoporous channels. Complementarily, Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs showed that the ordered SBA-15 structure is preserved even after zirconium incorporation, indicating good metal dispersion without significant blockage of the channels.

X-ray Diffraction (XRD) analysis revealed that zirconium introduction results in a pattern typical of amorphous materials, indicating a uniform dispersion of this element. After heteropoly acid impregnation, additional peaks appeared, confirming the presence of HPA in the solid, both in dispersed and partially crystallized phases, without compromising the mesoporous organization of the support. These results demonstrated the ability of Zr-SBA-15 to incorporate active species while maintaining structural stability.

To analyze the colloidal behavior of the material, a Dynamic Light Scattering (DLS) study was performed. The results showed a moderate increase in hydrodynamic size after HPA incorporation, attributed to its presence in the support surface. However, no formation of large aggregates was detected, indicating that the materials maintain good stability in suspension, which is important for their handling and potential catalytic application.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the effective incorporation of the heteropoly acid into the material. Characteristic bands of the Keggin structure of the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ were identified, and variations were observed in signals associated with silanol groups of the support, indicating interactions between $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and hydroxyl sites of Zr-SBA-15. These interactions influence the stability and distribution of active species within the solid.

Textural analysis by N_2 adsorption-desorption (BET) showed that the presence of the zirconium and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ partially reduces the specific surface area and por volume, an expected consequence of mesopore occupation by the impregnated species. Nevertheless, the measured values remain within an adequate range for reactant diffusion, which is essential in reactions involving large molecules such as those present in vegetable oils.

Finally, Temperature-Programmed Desorption of Ammonia (NH_3 -TPD) revealed that $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ impregnation increases the acidity of the material compared with the initial support. A balanced distribution of weak, moderate, and strong acid sites was identified.

Overall, the results obtained by DLS, FTIR, XRD, TEM, SEM, BET and NH_3 -TPD demonstrate that the Zr-SBA-15 modified with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ exhibits structural, textural, and acid-catalytic properties suitable for application in biofuel production processes. The preservation of mesoporous organization, proper dispersion of active species, and high acidity of the solid support relevant insights for the development of more efficient catalytic materials and a lays the groundwork for the future research aimed at optimizing catalyst activity and exploring performance under different reaction conditions and with various biologically derived feedstock.

Introducción

En las últimas décadas, la comunidad científica y el sector energético han demostrado un interés creciente por desarrollar alternativas que permitan disminuir la dependencia global de los combustibles fósiles. Este interés no surge únicamente de la preocupación por el agotamiento de dichos recursos, sino también de los graves impactos ambientales derivados de su extracción, refinación y uso. La quema de combustibles fósiles constituye una de las principales fuentes antropogénicas de gases de efecto invernadero, los cuales intensifican el calentamiento global y aceleran el cambio climático. Ante esta problemática, la búsqueda de fuentes de energía renovables y combustibles más limpios se ha convertido en una prioridad estratégica a nivel internacional ^[1].

En este contexto, los biocombustibles han emergido como una alternativa viable para complementar o sustituir los combustibles convencionales. La literatura científica clasifica los biocombustibles en cuatro generaciones, cada una diferenciada por el tipo de materia prima utilizada, su nivel de sostenibilidad y el grado de desarrollo tecnológico asociado. Los biocombustibles de primera generación se producen a partir de cultivos alimentarios mediante procesos relativamente simples, pero presentan la desventaja de competir con la industria alimentaria. Los de segunda generación superan esta limitación al emplear materias primas lignocelulósicas y residuos orgánicos, lo cual mejora su sostenibilidad y reduce problemas asociados al uso de suelos agrícolas.

Después surgieron los biocombustibles de tercera generación, basados en microorganismos y, particularmente en microalgas con elevada productividad. Esta generación destaca por su capacidad de generar biomasa con una eficiencia superior y en espacios reducidos. Finalmente, los biocombustibles de cuarta generación representan un avance aún mayor al incorporar técnicas de ingeniería genética, procesos de captura de CO₂ y microorganismos modificados para maximizar el rendimiento y minimizar el impacto ambiental ^[2]. Esta evolución refleja la necesidad de desarrollar tecnologías más eficientes que permitan obtener combustibles renovables con características compatibles con las exigencias actuales de la industria energética.

Entre las diversas materias primas empleadas para la síntesis de biocombustibles, los aceites vegetales se han consolidado como una alternativa altamente atractiva. Su composición rica en triglicéridos y su similitud estructural con compuestos presentes en combustibles derivados del petróleo facilitan su conversión mediante procesos catalíticos. Además, la posibilidad de utilizar aceites no comestibles o residuos industriales permite disminuir costos, reducir problemáticas ambientales asociadas a su disposición y evitar la competencia con la industria alimentaria. Por estas razones, los aceites vegetales han sido ampliamente estudiados como sustratos para la producción de biocombustibles avanzados, y su aprovechamiento representa un paso importante hacia la construcción de sistemas energéticos más sostenibles.

En este contexto, el Green Diésel se ha destacado como uno de los biocombustibles de mayor potencial. A diferencia del biodiésel convencional cuyo proceso de producción genera ésteres con oxígeno en su estructura, mientras que el Green Diésel se obtiene mediante reacciones de desoxigenación catalítica, también conocidas como hidrodesoxigenación. Este proceso transforma los aceites vegetales en hidrocarburos saturados químicamente casi indistinguibles del diésel fósil. Como resultado el Green Diésel presenta una mayor estabilidad, un índice de cetano superior, mejores propiedades de combustión y una compatibilidad total con motores de combustión interna ya existentes. Estas características lo han posicionado como una alternativa ecológica real para el reemplazo parcial o total del diésel convencional, contribuyendo a la reducción de emisiones y al desarrollo de tecnologías energéticas más limpias ^[3].

Considerando estas ventajas, el objetivo principal de este trabajo fue sintetizar y caracterizar un sistema catalítico basado en Zr-SBA-15 soportado con ácido fosfotúngstico en diferentes concentraciones, con el propósito de evaluar su posible aplicación en procesos orientados a la producción de Green Diésel a partir de aceite de palma. Se observó la influencia de la incorporación del heteropoliácido sobre las propiedades estructurales, texturales y ácido-base del material, así como su estabilidad y características fisicoquímicas.

La caracterización de los materiales obtenidos permitió analizar como la variación en la composición afecta la interacción entre el soporte y la fase activa, aportando bases

fundamentales para el diseño futuro de catalizadores heterogéneos dirigidos a procesos de valorización de biomasa y producción de combustibles renovables.

Planteamiento del problema

Los combustibles fósiles representan una gran parte de las fuentes de energía utilizadas en la sociedad. La quema de estos combustibles es una de las principales causas de la contaminación del aire ya que liberan gases tóxicos que actúan como efecto invernadero como el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, entre otros, que son perjudiciales para el medio ambiente, es decir que la extracción y combustión de estos combustibles fósiles aumenta la cantidad de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Además, los combustibles fósiles son recursos finitos, lo que significa que eventualmente se agotarán y se necesita encontrar nuevas fuentes de energía para reemplazarlos, dado que son esenciales para la industria del transporte a nivel mundial.

Justificación

Los combustibles fósiles, representan un gran porcentaje de la energía utilizada a nivel mundial, estos ocasionan un gran daño al medio ambiente y sobre todo provoca gases de efecto tipo invernadero que afectan a la capa de ozono, por lo que se han buscado nuevas alternativas para reducir los daños al medio ambiente, utilizando fuentes renovables de materias primas, como los aceites vegetales para la obtención de combustibles limpios o mejor conocidos como biocombustibles.

En este contexto, el presente proyecto se justifica en la síntesis de materiales catalíticos basados en Zr-SBA-15 soportados con ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) en distintas concentraciones, con el propósito de estudiar cómo la incorporación del heteropoliácido modifica las características texturales y la acidez del soporte mesoporoso. La generación de este conocimiento contribuye al desarrollo de bases científicas para el diseño futuro de catalizadores heterogéneos con potencial aplicación en procesos de valorización de biomasa y producción de biocombustibles.

Hipótesis

La incorporación del heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre el soporte mesoporoso Zr-SBA-15 en diferentes concentraciones modificará significativamente las propiedades estructurales, texturales y ácido-base del material, favoreciendo una adecuada interacción soporte-fase activa y generando un sistema catalítico con potencial aplicación en procesos de conversión catalítica de biomasa lipídica.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y evaluar materiales catalíticos basados en Zr-SBA-15 modificados con $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en distintas concentraciones, para determinar el efecto de la concentración del heteropoliácido sobre las propiedades fisicoquímicas del sistema catalítico.

Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar los catalizadores de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ soportados en Zr-SBA-15 en distintas concentraciones de HPA de 10 y 20% en peso.
- ❖ Caracterizar los catalizadores preparados mediante las técnicas de: Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) ángulo amplio y reducido, Fisisorción de N_2 , Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Desorción a Temperatura Programada de Amoniac (TPD- NH_3).

CAPÍTULO I

Generalidades

1.1 Catálisis

La catálisis es el proceso mediante el cual se acelera la velocidad de una reacción química mediante la introducción de un catalizador, que es un compuesto que en la reacción química sin modificar la composición del producto final.

Existen 3 tipos principales de catálisis:

- **Catálisis homogénea:** En esta modalidad, los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. En contraste, en la catálisis heterogénea, estos elementos están en fases distintas, lo que facilita la recuperación del catalizador para su reutilización. Sin embargo, en la catálisis homogénea, la recuperación del catalizador es más complicada y costosa debido a la coincidencia de fases.

- **Catálisis heterogénea:** aquí los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes. Esta característica facilita la recuperación del catalizador, lo que hacen más eficiente desde una perspectiva económica y medioambiental.

- **Catálisis enzimática:** este tipo de catálisis implica el uso de enzimas y sustratos a fines para llevar a cabo la reacción química. Las enzimas actúan como catalizadores biológicos y son esenciales para muchas reacciones químicas que ocurren en sistemas vivos.

La elección entre estos tipos de catálisis depende de diversos factores, incluyendo la naturaleza de los reactivos y las condiciones específicas de la reacción química que se está llevando a cabo. Cada tipo de catálisis tiene sus ventajas y limitaciones, lo que hace que la elección sea importante en la optimización de procesos químicos y la sostenibilidad ^[4].

En la catálisis heterogénea, se deben considerar diversos parámetros de operación, que incluyen la temperatura, la cantidad de catalizador, la agitación, la relación molar entre el alcohol y el aceite, la presencia de impurezas y el tiempo de reacción. En el caso de la catálisis ácida heterogénea, además de estos factores, es fundamental contar con un catalizador que posea una superficie hidrofóbica, una alta concentración de sitios ácidos y un sistema de poros interconectados ^[5].

La catálisis, en particular la catálisis heterogénea, se convierten en una herramienta esencial para lograr procesos altamente selectivos. Esto se debe al impacto que tienen los catalizadores en la velocidad de reacción y en los distintos tipos de selectividad.

En la actualidad, los catalizadores heterogéneos son de gran relevancia económica gracias a sus notables características en términos de actividad, selectividad y durabilidad. Estas cualidades promueven su aplicación en una amplia gama de condiciones de presión y temperatura.

La transición de catalizadores líquidos homogéneos a catalizadores heterogéneos ofrece ventajas significativas como la reducción de desechos y la facilidad para separar y reutilizar el catalizador. El diseño de estos nuevos catalizadores se basa en un profundo conocimiento de su efecto catalítico y de cómo el entorno de los centros activos influye en él. Este enfoque se apoya en la caracterización de los nuevos materiales, su aplicación y el estudio teórico de su impacto en las reacciones objeto de estudio.

Históricamente, la catálisis heterogénea ácida ha recibido más atención que la básica, especialmente debido a su uso en la refinación del petróleo y en procesos cruciales de la industria química, como el craqueo, donde los sólidos ácidos desempeñan un papel fundamental. En contraste, la catálisis homogénea enfrenta desafíos relacionados con la recuperación del catalizador ácido o básico, lo que puede generar problemas de corrosión en los reactores y la generación de efluentes acuosos debido a la neutralización de estos ácidos o bases.

Los sistemas heterogéneos, por otro lado, ayudan a reducir o incluso evitar la generación de efluentes que contengan sales inorgánicas, hoy lo que contribuye a minimizar su impacto negativo en el medio ambiente ^[6].

1.2 SBA-15

El SBA-15, desarrollado por investigadores de la Universidad de California en Santa Bárbara (UCSB) en la década de 1990, es un material hoy mesoporoso de sílice perteneciente a la familia de los materiales tipo SBA (Santa Bárbara Amorphous).

Este material se distingue por su estructura altamente ordenada, caracterizada por una porosidad uniforme con tamaños de poro típicos que oscilan entre 5 y 30 nm. La estructura porosa del SBA-15 se forma mediante una red tridimensional de poros cilíndricos como se muestra en la Figura 1.1, lo que hace altamente adecuado para diversas aplicaciones, como catálisis, separación, adsorción y liberación controlada de fármacos ^[7].

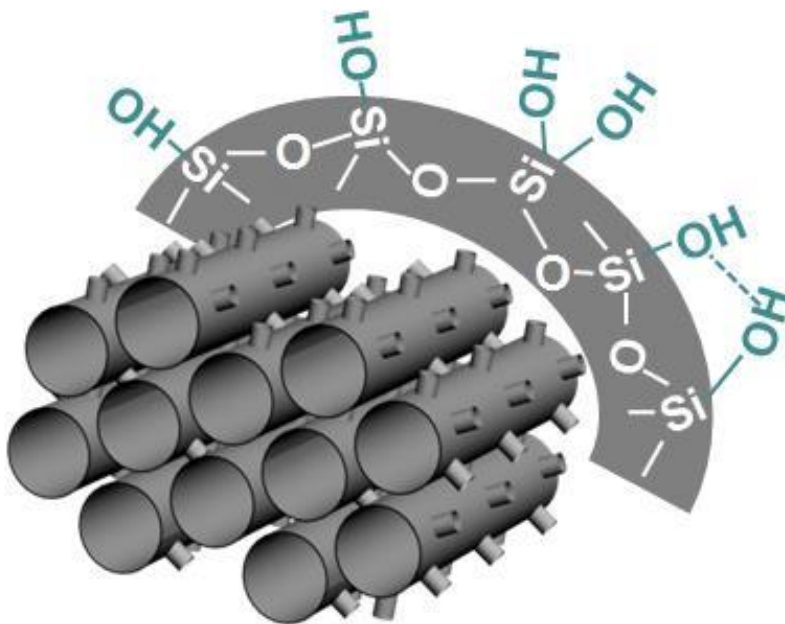


Figura 1. 1. Representación esquemática de la estructura mesoporosa SBA-15 y sus grupos silanol superficiales ^[8].

1.3 Modificación de SBA-15 con Zr.

Modificación de SBA-15 con Zirconio (Zr), se incluyen átomos de Zirconio en la estructura de sílice del material. Esta modificación puede realizarse durante la síntesis de SBA-15 o mediante la impregnación de Zirconio en el SBA 15 ya sintetizado.

La presencia de Zr en el SBA-15 puede modificar sus propiedades físicas y químicas, lo que amplía su aplicación en diversos campos como la catálisis, la absorción y la separación.

La adición de Zr puede mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a la corrosión del material además de modificar la acidez de su superficie. Incorporar Zr en el SBA-15 puede abrir nuevas oportunidades para su uso en aplicaciones científicas e industriales ^[9].

1.4 Ácido Fosfotúngstico

El ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) es un heteropoliácido que ha demostrado ser un catalizador altamente eficaz en una variedad de reacciones químicas debido a su alta acidez y estabilidad térmica. Cuando se impregna en un material mesoporoso, las propiedades catalíticas del ácido fosfotúngstico se pueden mejorar aún más.

Este material actúa como catalizador ácido sólido proporcionando sitios activos para la reacción química. La presencia de grupos ácidos de tungsteno y fosfato en su estructura confiere una alta acidez, lo que hace especialmente adecuado para catalizar reacciones de esterificación y otros procesos relacionados con la modificación de compuestos orgánicos ^[10].

1.5 Estructura Keggin

Los heteropolianiones con estructura tipo Keggin representan una de las familias más relevantes dentro de los polioxometalatos, su fórmula general es $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n-$ donde X representa un metal central, como el tungsteno (W), el molibdeno (Mo) o el Vanadio (V), y M es un metal de carga positiva como el hidrógeno (H), el sodio (Na) o el potasio (K). El número de metal (M) varía dependiendo del metal central (X) y de la carga total del anión ^[11].

La primera descripción estructural del ácido dodecatungstofosfórico hidratado fue representada por Keggin en 1934 mediante análisis de difracción de rayos X en polvo. A esta configuración se le conoce como la forma del anión tipo Keggin. Su arquitectura se basa en un núcleo central formado por un tetraedro PO_4 , alrededor del cual se disponen doce octaedros WO_6 con oxígeno terminal. Estas unidades octaédricas se agrupan en conjuntos de tres, originando los denominados tripletes M_3O_{13} , que se mantienen unidos por compartición de aristas. A su vez, dichos tripletes se enlazan entre sí mediante la unión de vértices, dando lugar al ensamblaje tridimensional característico observado en la Figura 1.2.

A partir de este arreglo α pueden generarse distintas variantes estructurales conocidas como isómeros Keggin. Estos surgen por la rotación de 60° de uno (β), dos (γ), tres (δ) o cuatro (ϵ) de los tripletes M_3O_{13} respecto al núcleo original. Como consecuencia de estas reorientaciones, los isómeros resultantes presentan una simetría reducida y una menor estabilidad termodinámica comparados con la forma α ^[12].

La estructura Keggin se encuentra en una variedad de compuestos, incluyendo ácidos polioxometálicos (POM) y sus sales. Estos compuestos tienen una amplia gama de aplicaciones en catálisis, electroquímica, fotoquímica y como materiales con propiedades ácidas y redox únicas. Esta estructura ha demostrado ser un catalizador altamente efectivo en una variedad de reacciones catalíticas debido a su alta acidez y estabilidad térmica.

Una de las características más relevantes de este tipo de POM es su fuerte acidez de Brönsted, así como su resistencia térmica y oxidativa, lo que los convierte en catalizadores eficientes para reacciones como la oxigenación, deshidratación, desulfuración e hidrodeshidroxigenación ^[11].

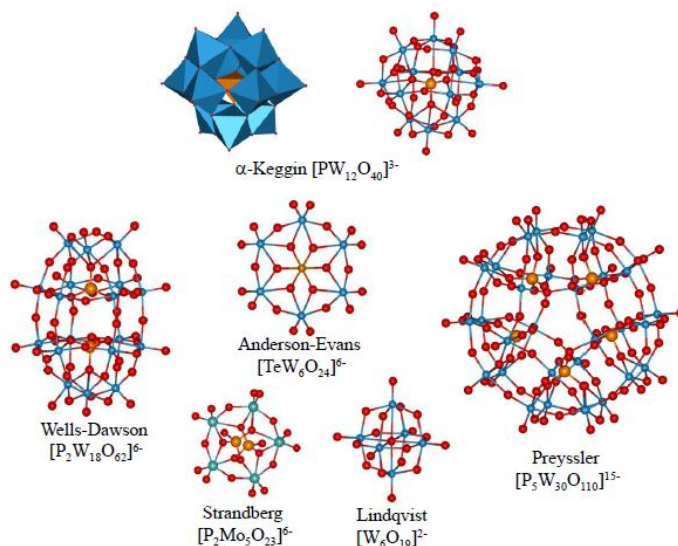


Figura 1.2. Modelos estructurales del anión α -Keggin y ejemplos de configuraciones características de otros polioxometalatos ^[12].

1.6 Energías renovables

Las fuentes de energía renovable, como es ampliamente conocido, son aquellas que no dependen de recursos fósiles y que pueden regenerarse de manera natural sin comprometer su disponibilidad a largo plazo. Dentro de este grupo se incluyen tecnologías como la energía eólica, solar, hidroeléctrica y geotérmica, además del aprovechamiento de la biomasa. Cada una de esta alternativa posee características particulares; sin embargo, la biomasa ocupa un lugar destacado debido a su amplia disponibilidad, su potencial para reducir emisiones y su capacidad para integrarse de forma relativamente sencilla en los sistemas energéticos actuales. Por estas razones, se ha consolidado como una de las fuentes renovables más relevantes tanto desde la perspectiva medioambiental como en el suministro seguro y continuo de energía.

Es importante tener en cuenta que aproximadamente el 27% de la demanda energética mundial se destina al sector del transporte, el cual depende en gran medida de combustibles líquidos como la gasolina y, en menor proporción, de combustibles gaseosos como el gas natural. Debido a que este sector es uno de los principales responsables de las emisiones globales

de gases de efecto invernadero, numerosos países han implementado políticas enfocadas en promover el uso de combustibles biodegradables y alternativas renovables. Estas políticas buscan no solo disminuir el impacto ambiental asociado al consumo de combustibles fósiles, sino que también contribuir a la mitigación del calentamiento global mediante la reducción de emisiones contaminantes ^[13].

1.7 Biocombustibles

Los biocombustibles son conocidos como biocarburantes que incluyen alcoholes, ésteres, éteres y otros compuestos químicos orgánicos derivados de la biomasa, extraída de plantas silvestres o cultivadas. Estos biocarburantes, en parte o en su totalidad, sustituyen el uso de la gasolina en aplicaciones de transporte o generación de energía. La materia prima para los biocombustibles suele proceder de cultivos como azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas, y se utilizan como el objetivo principal para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, que son responsables del calentamiento global y contribuyen al cambio climático.

Los biocombustibles se dividen en 4 generaciones representadas en la Figura 1.3. La primera generación involucra cultivos alimentarios como la caña de azúcar para producir bioetanol y aceites vegetales para el biodiésel. La segunda generación se basa en la biomasa no alimentaria, que incluye materias primas lignocelulósicas como la paja de cereal y bagazo de caña de azúcar, entre otros. La tercera generación consiste en biocombustibles producidos a partir de algas ^[14]. Por último, los combustibles de cuarta generación incorporan procesos utilizan tecnologías químicas y biológicas avanzadas como pirólisis, gasificación u organismos modificados genéticamente, para generar combustibles más limpios y eficientes. Su objetivo principal es producir energía renovable mientras se reduce o compensa la emisión de CO₂ en el proceso ^[15].

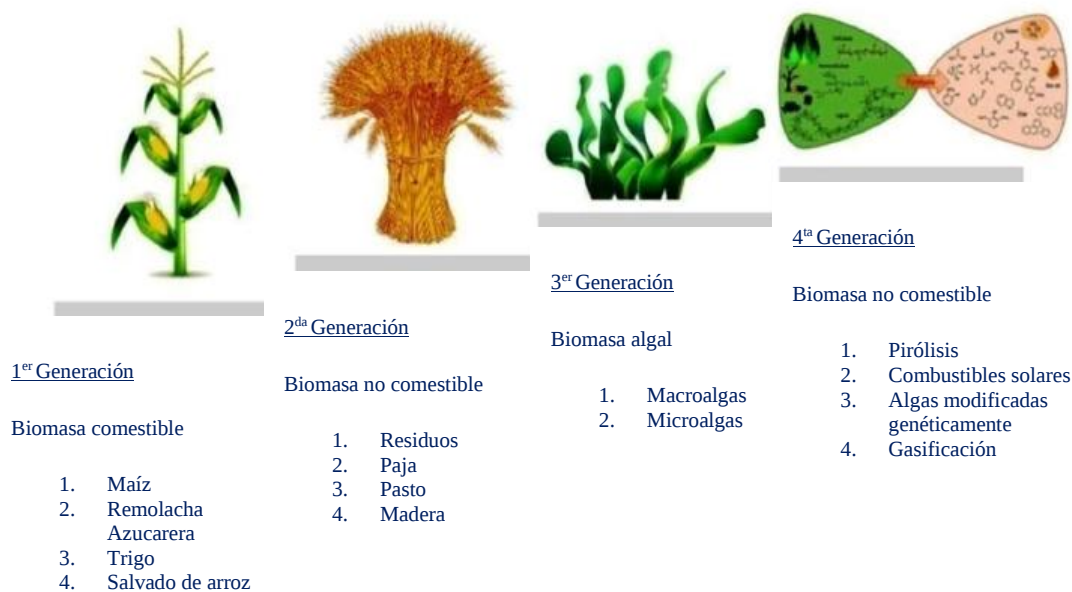


Figura 1.3. Clasificación de las generaciones de biocombustibles ^[15].

1.8 Green Diésel

El Diésel Verde también conocido como Green Diésel, corresponde a un biocombustible de segunda generación producido a través de procesos catalíticos de desoxigenación. Este procedimiento involucra el hidrotratamiento de materias primas de origen biológico, particularmente aceites vegetales que no son aptos para el consumo humano. Mediante este tratamiento, los compuestos oxigenados presentes en la materia prima son sometidos a reacciones que permiten la eliminación de átomos de oxígeno, transformándolos en hidrocarburos tipo alcanos con propiedades semejantes a las del diésel fósil ^[16].

Una de las características más relevantes de este biocombustible es su elevado índice de cetano, lo cual supera al del diésel convencional y al del biodiésel. Esta mejora se debe en gran medida, a la ausencia de oxígeno en su estructura molecular y a la naturaleza de los sitios activos presentes en el catalizador utilizado durante el proceso de hidrotratamiento, los cuales influyen directamente en la eficiencia y selectividad del proceso ^[17].

Es fundamental aclarar que, pese a que frecuentemente se le confunde con el biodiésel, el diésel verde es un producto distinto tanto por su ruta de síntesis como por sus propiedades fisicoquímicas. El biodiésel se obtiene principalmente por transesterificación, mientras que el diésel verde deriva de procesos hidrotermales y catalíticos que generan un combustible con características más cercanas al diésel fósil. Para ilustrar con mayor precisión estas diferencias, Tabla 1.1 presenta una comparación cuantitativa entre el diésel convencional, el biodiésel y el diésel verde ^[18].

Tabla 1.1. Características típicas del diésel y sus sustitutos renovables.

Parámetros	Unidades	Diésel (ULSD)	Biodiésel (FAME)	Diésel Verde (BTL)
Densidad	Kg/m ³	840	880	780
Contenido de O ₂	% m/m	0	11	0
Contenido de parafinas	% m/m	67.8	0	100
Contenido de azufre	Mg/kg	<10	<1	<1
Poder calórico	MJ/kg	43	38	44
Índice de cetano	%	40	50-65	70-90
Punto de enturbiamiento	°C	-5	-5 a 15	-20 a 20
Emisiones de NO _x	Frente al diésel	-	+10 %	-10 %
Emisiones de CO ₂	Kg/MJ	0.08	0.06	0.04

Nota. En las emisiones de NO_x, el signo (+) representa exceso o (-) reducción con base a las emisiones del diésel fósil ^[18].

Esta distinción entre los diferentes tipos de diésel es esencial para comprender las ventajas y aplicaciones específicas de cada uno de ellos en el contexto de la industria de los combustibles y la sostenibilidad ambiental ^[18].

1.9 Materia prima para obtención de Green Diésel

La búsqueda de alternativas sostenibles frente al uso intensivo de combustibles fósiles ha impulsado de manera significativa el aprovechamiento de materias primas renovables para la producción de biocombustibles. Entre estas fuentes destacan tanto aceites comestibles como no comestibles, cuya disponibilidad y composición química los convierten en candidatos viables para procesos termo-catalíticos orientados a la obtención de combustibles avanzados. Las Figuras 1.4 y 1.5 muestran la distribución global de las principales materias primas utilizadas para la producción de biocombustibles en los años 2016 y 2021, evidenciando los cambios en su aprovechamiento a nivel industrial ^[19].

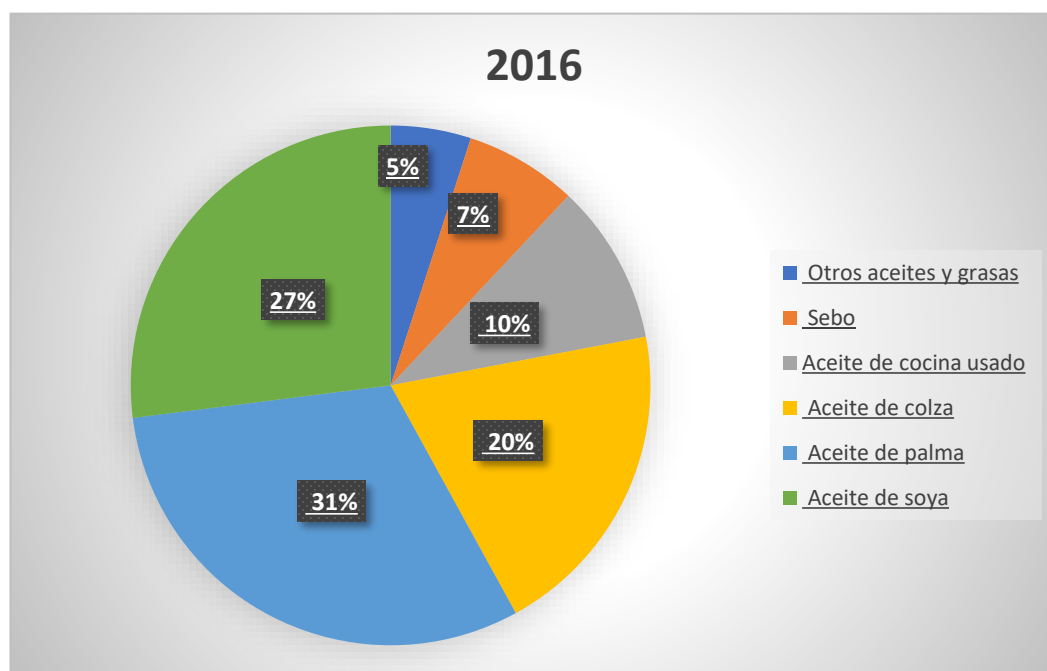


Figura 1.4. Distribución global de materias primas para la producción de biocombustibles 2016 ^[19].

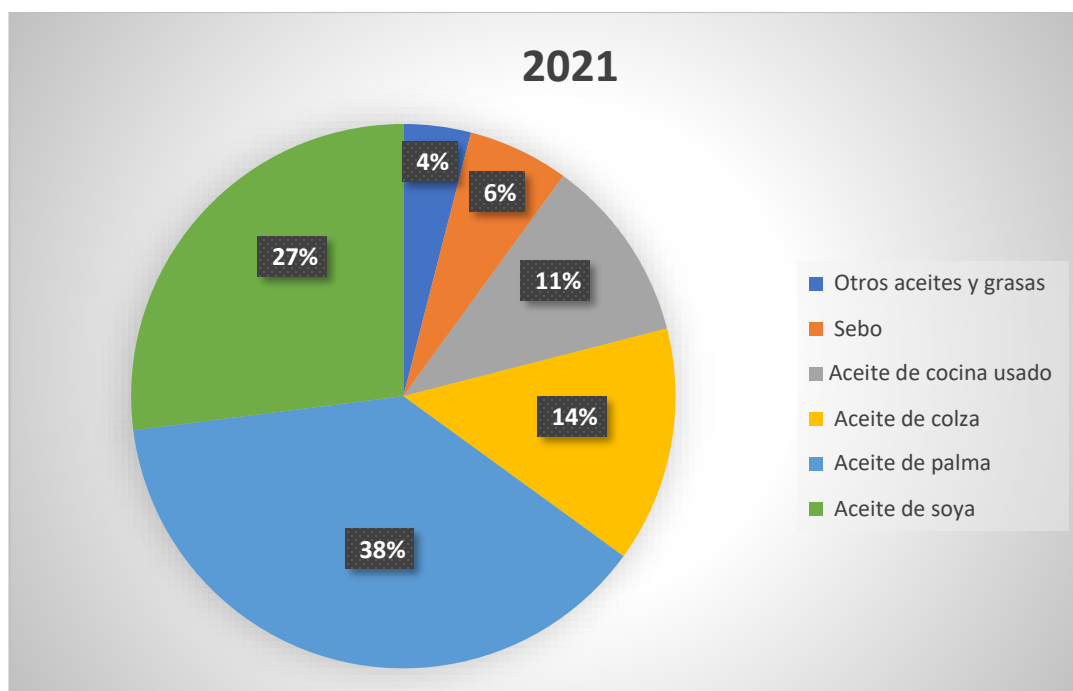


Figura 1.5. Distribución global de materias primas para la producción de biocombustibles 2021^[19].

El análisis comparativo de ambas gráficas evidencia que el aceite de palma continúa ocupando un lugar predominante como materia prima a nivel mundial. Esta relevancia se asocia no solo a su amplia disponibilidad y costo competitivo, sino también a su composición característica, rica en ácidos grasos que facilitan su aprovechamiento en procesos de conversión catalítica orientados a la producción de combustibles como el Green Diésel ^[18]. Su estructura lipídica favorece reacciones de hidrogenación y desoxigenación, lo que contribuye a obtener hidrocarburos con propiedades adecuadas para su uso energético.

La Tabla 1.2 muestra la distribución típica de ácidos grasos en aceite, donde destacan principalmente el ácido palmítico y el ácido oleico. Estos componentes influyen de manera directa en su comportamiento durante el procesamiento catalítico y explican su continua preferencia en aplicaciones relacionadas con biocombustibles.

Tabla 1.2. Composición porcentual de ácidos grasos presentes en el aceite de palma.

Ácidos grasos	Estructura	Aceite de palma (%)
Mirístico	C14:0	2.50
Palmítico	C16:0	40.80
Esteárico	C18:0	3.60
Oleico	C18:1	45.20
Linoleico	C18:2	7.90
Total		100

Nota. Cn.m describe al ácido graso con n átomos de carbonos y m los enlaces dobles ^[18].

1.9.1. Propiedades químicas del aceite de palma

Además de su disponibilidad global, el aceite de palma destaca por su estructura lipídica, constituida principalmente por triglicéridos formados por una glicerina unidad a tres ácidos grasos. Estas cadenas pueden ser saturadas o presentar distintos grados de insaturación, lo cual influye en propiedades térmicas, estabilidad frente a la oxidación y comportamiento reológico durante su procesamiento catalítico. Estas características estructurales explican la eficiencia con la que este aceite puede transformarse en fracciones parafínicas mediante hidroprocesamiento, bases para la producción de Green Diésel ^[20].

Una diferencia importante entre los triglicéridos del aceite y los ácidos grasos libres es su punto de fusión. Los ácidos grasos insaturados suelen presentar mayor resistencia a la oxidación y puntos de fusión más elevados, parámetros que favorecen su reactividad durante la hidroconversión catalítica. Estas particularidades justifican el creciente interés en el uso de aceites vegetales como insumos principales en la generación de combustibles renovables de segunda y tercera generación.

1.9.2 Aceite de palma (*Elaeis guineensis*) como fuente de biocombustible

El aceite de palma se extrae del fruto de *Elaeis guineensis*, una planta perenne originaria del África occidental que ha sido introducida exitosamente en regiones tropicales de Asia y América Latina. Existen variedades de frutos de palmas africanas, en la Figura 1.6 se observa una imagen de algunos de ellos, estos frutos debidos su elevada productividad, adaptabilidad agronómica y el alto contenido de aceite en sus frutos la han posicionado como una de las oleaginosas más relevantes para la industria energética y alimentaria.

El cultivo prospera en climas cálidos y húmedos, por lo general a altitudes inferiores a 500 metros sobre el nivel del mar. No obstante, con sistemas adecuados de riego también puede desarrollarse en zonas subhúmedas, manteniendo rendimientos competitivos y un requerimiento relativamente bajo de insumos agrícolas. Estas condiciones convierten al aceite de palma en una materia prima estratégica para regiones tropicales productoras.

En México, el cultivo de palma aceitera ha demostrado un crecimiento importante desde la segunda mitad del siglo XX, a medida que se reconoció su potencial como recurso agrícola estratégico. En la actualidad, los estados de Campeche, Chiapas, Tabasco y Veracruz reúnen la mayor parte de la superficie destinada a esta plantación, gracias a que sus condiciones de temperatura, humedad y tipo de suelo favorecen el establecimiento y rendimiento del cultivo. Además, estas zonas han sido identificadas como regiones con oportunidades para fortalecer la producción bajo esquemas más sostenibles, lo que ha impulsado proyectos de mejora agrícola, capacitación a productores y la integración de prácticas que buscan minimizar el impacto ambiental asociado a la expansión del cultivo ^[21].



Figura 1.6. Variedad de frutos de palma africana: a) Deli x Ekona, b) Deli x Ghana, y c) Deli x Nigeria ^[21].

1.9.3. Propiedades fisicoquímicas del aceite de palma y su importancia en la producción de Green Diésel

El aceite de palma exhibe características fisicoquímicas que facilitan su procesamiento mediante hidroconversión catalítica. Entre los parámetros más importantes se encuentran:

- ❖ Densidad cercana a 0.88 g/mL a 60°C.
- ❖ Viscosidad aproximada de 30 cP a 50°C.
- ❖ Punto de fusión entre 21 y 29°C.
- ❖ Punto de ebullición superior a 350°C.
- ❖ Contenido de ácidos grasos libres puede superar el 4%

Estas propiedades influyen tanto en el manejo del aceite como en su procesamiento durante las etapas de reacción. El contenido de ácidos grasos libres es particularmente relevante para las indeseadas. Por ello, la caracterización de la materia prima, incluyendo análisis de densidad, viscosidad e índice de acidez; es un paso indispensable antes de su conversión a Green Diésel.

Además, diversos autores han caracterizado el aceite de palma con el fin de evaluar su eficiencia como materia prima en procesos de conversión catalítica. Las propiedades fisicoquímicas permiten predecir su comportamiento durante la reacción, su interacción con el catalizador y su influencia en la distribución de productos.

Estudios realizados bajo los lineamientos de la norma ATM D445 reportan que la viscosidad del aceite de palma disminuye conforme aumenta el esfuerzo de corte aplicado. Este comportamiento es típico de fluidos pseudoplásticos y se relaciona con la disminución de la resistencia interna del aceite a medida que el sistema se somete a mayores velocidades de deformación. La reducción de la viscosidad bajo condiciones operativas es un aspecto positivo para la hidroconversión, ya que favorece la dispersión del aceite sobre el catalizador, mejorando la transferencia de masa y facilitando el contacto con los sitios activos.

La densidad del aceite de palma previo a la reacción suele situarse alrededor de 1.0463 g/cm^3 , valor coherente con su composición rica en triglicéridos saturados y monoinsaturados. Tras el proceso de hidroconversión catalítica, distintos estudios han documentado una disminución significativa de la densidad, alcanzando valores cercanos a 0.8585 g/cm^3 .

Este cambio se asocia a la transformación de los compuestos oxigenados presentes en el aceite hacia hidrocarburos con menor densidad, producto de reacciones como hidredesoxigenación, descarboxilación y descarbonilación.

El índice de acidez del aceite de palma empleado con fines comestibles suele encontrarse alrededor de 0.8976 mg KOH/g , cumpliendo con lo establecido por la norma NMX-F590-SCFI-2009. Un bajo contenido de ácidos grasos libres resulta conveniente en procesos de hidroconversión, ya que evita pretratamientos de neutralización y reduce la probabilidad de reacciones secundarias indeseadas.

En particular, evitar niveles elevados de acidez previene la formación excesiva de parafinas pesadas y disminuye el riesgo de desactivación del catalizador por deposición de compuestos derivados de la descomposición de ácidos grasos ^[20].

1.10 Hidroconversión catalítica

El hidroprocesamiento es un conjunto esencial de procesos catalíticos en la refinación de combustibles. Este proceso se basa en una serie de reacciones que implican la introducción de hidrógeno a través de un catalizador, que puede ser metálico o ácido. Se utiliza para tomar productos derivados del petróleo y modificarlos de manera que se conviertan en biocombustibles, que son combustibles producidos a partir de fuentes renovables como los aceites vegetales, en lugar de combustibles fósiles. Las reacciones producidas en este proceso son el hidrocrackeo y el hidrotratamiento.

El hidrocrackeo hoy es un proceso de refinación del petróleo que se utiliza para convertir hidrocarburos pesados y de alto peso molecular en productos de menor peso molecular (isomerización), como la gasolina y el diésel. Este proceso es esencial para la producción de combustibles más ligeros y de mayor calidad a partir de los componentes más pesados del petróleo crudo.

La isomerización y el crackeo de los enlaces C-C de las moléculas con mayores pesos moleculares, se producen en cierta medida para generar hidrocarburos que se encuentran dentro del intervalo del punto de ebullición de la gasolina. Debido a que para realizar este proceso se requieren altas temperaturas e impresiones de hidrógeno para minimizar las polimerizaciones de la cadena de condensación en la que se forma el coque.

Mientras que en el hidrotratamiento se realiza una hidrogenación no destructiva y suele utilizarse para hoy tener una mejor calidad de vida de los destilados del petróleo evitando que se altere el intervalo de ebullición. El nitrógeno, el oxígeno y el azufre se someten a un proceso de hidrogenólisis para eliminar los compuestos de amoníaco, el agua y el sulfuro de hidrógeno. El proceso de hidrotratamiento se lleva a cabo a condiciones de temperaturas y presiones de hidrogeno suaves, debido a que los compuestos más inestables pueden convertirse en compuestos más estables y evitar la formación de gomas o materiales insolubles.

El proceso de hidrotratamiento de los triglicéridos para la obtención de combustibles limpios requiere una hidrogenación en los dobles enlaces de las cadenas que se encuentran en los laterales, y en la eliminación de las moléculas de oxígeno en los sitios activos del catalizador. En la mayoría de los aceites vegetales hidratados se obtienen hidrocarburos C15-C18, (Diésel Verde), hoy este biocombustible se encuentra dentro del rango de punto de ebullición del diésel y teniendo la misma naturaleza química que el diésel derivado de los combustibles fósiles ^[22].

El hidrotratamiento de triglicéridos puede llevarse a cabo mediante 3 vías de reacción distintas que son la descarboxilación, descarbonilación e hidrodeshidrogenación.

En la descarboxilación se produce una molécula de dióxido de carbono CO₂ por el enlace éster, cuando se hidrogenan los triglicéridos. En la segunda reacción que es la descarbonilación, se produce una molécula de monóxido de carbono y una molécula de agua por enlace éster. Sin embargo, en la tercera reacción que es la de hidrodeshidrogenación, produce 2 moléculas de agua por enlace éster proveniente de los triglicéridos que han sido sometidos al hidrotratamiento. En la Figura 1.7 se representan las distintas reacciones de para hidrotratamiento de materias primas que contienen triglicéridos ^[23].

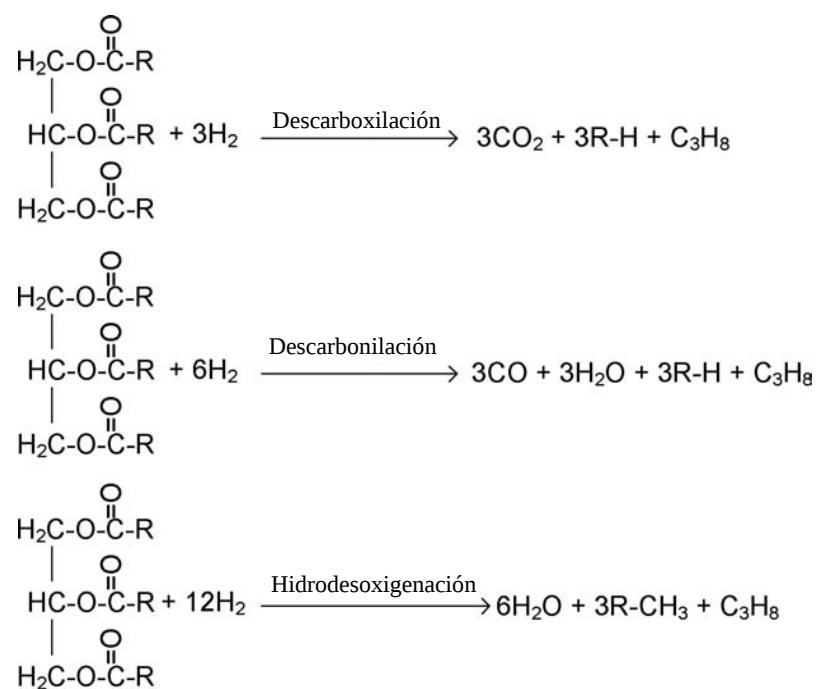


Figura 1.7. Hidrogenación de triglicéridos a través de las tres vías de reacción ^[23].

CAPÍTULO II

Antecedentes

Zhao D. y col., en 1998, llevaron a cabo la síntesis de un copolímero tribloque para la creación de sílice mesoporosa. La utilización de este copolímero condujo a la preparación de estructuras hexagonales de SBA-15 con fracciones de sílice mesoporosas y poros uniformes de hasta aproximadamente 300 Å. Durante el proceso de calcinación a 500°C, notaron la formación de estructuras porosas con espaciados inusualmente amplios en el rango de 74.5-300 Å. También lograron obtener poros con tamaños que variaban entre 46-300 Å, una fracción de volumen de hasta 0.85 y espesores de pared que oscilaban entre 31-64 Å. Además, señalaron la posibilidad de recuperar el copolímero tribloque mediante la adición de un disolvente como el etanol o su eliminación mediante calentamiento a 140°C durante 3 horas ^[24].

Chen y col., en 2004, realizaron la síntesis de materiales mesoporosos SBA-15 incorporando Zr en una proporción molar de 0.1 Zr/Si en un entorno con un medio ácido generado de forma autónoma. Se percataron de que la adición de Zr proporcionó mayor estabilidad térmica para obtener una estructura de poros adecuada. También realizaron experimentos introduciendo una sal orgánica como el NaCl, y notaron que, al incorporar NaCl, mejoraba de manera eficaz la estructura ordenada del Zr-SBA-15 y afilaba aún más a la distribución de tamaño de poros ^[25].

Rodríguez P. y col., en 2008, sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15, que fueron modificados con H₃PW₁₂O₄₀ en distintas concentraciones. Los resultados que obtuvieron confirmaron la existencia de las estructuras mesoporosas. Sin embargo, notaron que a medida que aumentaba la cantidad de ácido fosfotúngstico presente en los soportes, los valores de área superficial disminuían. Por otro lado, al analizar la morfología de las muestras sin impregnar, no se observaron cambios significativos con la presencia del

ácido. Esto sugiere que las partículas de ácido se dispersan de manera bastante uniforme en los materiales ^[26].

Gómez Ruiz y col., en 2010, llevaron a cabo la alquilación de benceno con cumeno utilizando como catalizador el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, el cual se encontraba soportado en materiales mesoporosos tipo MCM-41 y MCM-48. Observaron que a medida que aumentaba la cantidad de HPA (ácido fosfotúngstico) disminuía la actividad catalítica. No obstante, lograron alcanzar una conversión máxima en estado pseudoestacionario del 55% en peso, utilizando una producción mínima de compuestos pesados ^[27].

Sazo V. y col., en 2012, sintetizaron y caracterizaron catalizadores a base de HPWAISBA-15 con el propósito de evaluar su desempeño en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Notaron que la eficacia catalítica de los materiales analizados en la reacción de esterificación entre el ácido benzoico y el metanol se incrementó cuando el soporte impregnado contenía una menor cantidad de aluminio (Si/Al 60) y una menor cantidad de HPW (10%). Esto resaltó la importancia de la dispersión del hetero poliacido, no solamente su cantidad. Además, observaron que los soportes AISBA-15 favorecerían la retención estable en la superficie del heteropoliácido de tungsteno (HPW), manteniendo una estructura Keggin intacta durante la calcinación en aire ^[28].

Hernández J.M. y col., en 2013, prepararon y caracterizaron materiales catalíticos basados en una combinación de $\text{ZrO}_2\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Los resultados revelaron que la inclusión del heteropoliácido tuvo un efecto beneficioso en varias áreas. En primer lugar, retrasó la sinterización del material, lo que contribuyó a mantener la estabilidad de la fase tetragonal del ZrO_2 . Además, esta adición mejoró la acidez del catalizador, generando sitios ácidos fuertes en su superficie. Notablemente tras la impregnación del ZrO_2 con el HPA, se logró una acidez adecuada para llevar a cabo la isomerización del pentano. Este proceso resultó en una destacada selectividad del 95% hacia isopentano, indicando la eficiencia del catalizador en esta reacción ^[29].

Balboa A., en 2018, llevo a cabo la síntesis de soportes SBA-15 que fueron modificados con Zr en dos concentraciones diferentes: 3% y 6% mol. Este estudio reveló que la incorporación del Zr proporcionó mayor estabilidad térmica a los materiales en comparación con el SBA-15 puro. Sin embargo, apreció que a una mayor relación de Zr/Si en el soporte, existe una disminución en el área específica y a su vez se muestra el soporte con mayor volumen de poro, así como también mayor diámetro de poro ^[30].

Millán E. y col., en 2020, llevaron a cabo la preparación, caracterización y experimentación de una serie de catalizadores híbridos bifuncionales. Estos catalizadores estaban compuestos por $H_3PW_{12}O_{40}$ soportado en TiO_2 combinado con Cu-ZnO (Al) y se destinaron para la síntesis directa de DME (Dimetil Éter). Los investigadores señalaron que la presencia del heteropoliácido tenía un impacto significativo en la dispersión y las propiedades ácidas de los grupos de HPA. Esto dio lugar a la formación de nanocristales tridimensionales de HPA, lo cual redujo el área superficial del catalizador Cu-ZnO(Al) así como la eliminación de los sitios ácidos fuertes característicos de los nanocristales de HPW ^[31].

Ochoa C. y col., en 2020. Realizaron el hidrotratamiento de ésteres metílicos para producir diésel verde sobre catalizadores impregnados con Co y Ni, soportados en Zr-SBA-15. Los resultados de las pruebas catalíticas obtenidas revelaron que las proporciones más bajas de Si/Zr produjeron notables mejoras en la conversión de ésteres metílicos, superando el 90%. Los catalizadores que contenían Co mostraron una mayor actividad catalítica en comparación con aquellos basados en Ni, alcanzando conversiones de ésteres metílicos de entre el 70% hoy y el 90%. En todos los experimentos se identificaron los hidrocarburos C_{17} y C_{18} como los productos principales mediante cromatografía de gases con detector de ionización de flama (GC-FID) ^[32].

*Guerrero C., en 2023. Estudió la transformación catalítica del aceite de palma *Elaeis guineensis* para producir Green Diésel empleando nanocatalizadores de $\alpha-Fe_2O_3$, NiO y $NiFe_2O_4$. En su trabajo confirmó que el aceite posee características favorables para la reacción, como baja acidez, disminución de la viscosidad con el aumento del torque y una densidad inicial cercana a 1.04 g/cm^3 , lo que permitió procesarlo sin pretratamientos adicionales. Tras la*

hidroconversión, el producto obtenido presentó una reducción notable en la densidad, asociada a la formación de hidrocarburos propios del diésel renovable. Los resultados demostraron que este aceite es una materia prima adecuada para procesos catalíticos orientados a la obtención de combustibles avanzados ^[20].

CAPÍTULO III

Metodología

En este capítulo se muestra el desarrollo experimental que se utilizará para la realización de este proyecto, el cual viene descrito a detalle en los siguientes subtemas. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama general de la metodología a desarrollar.

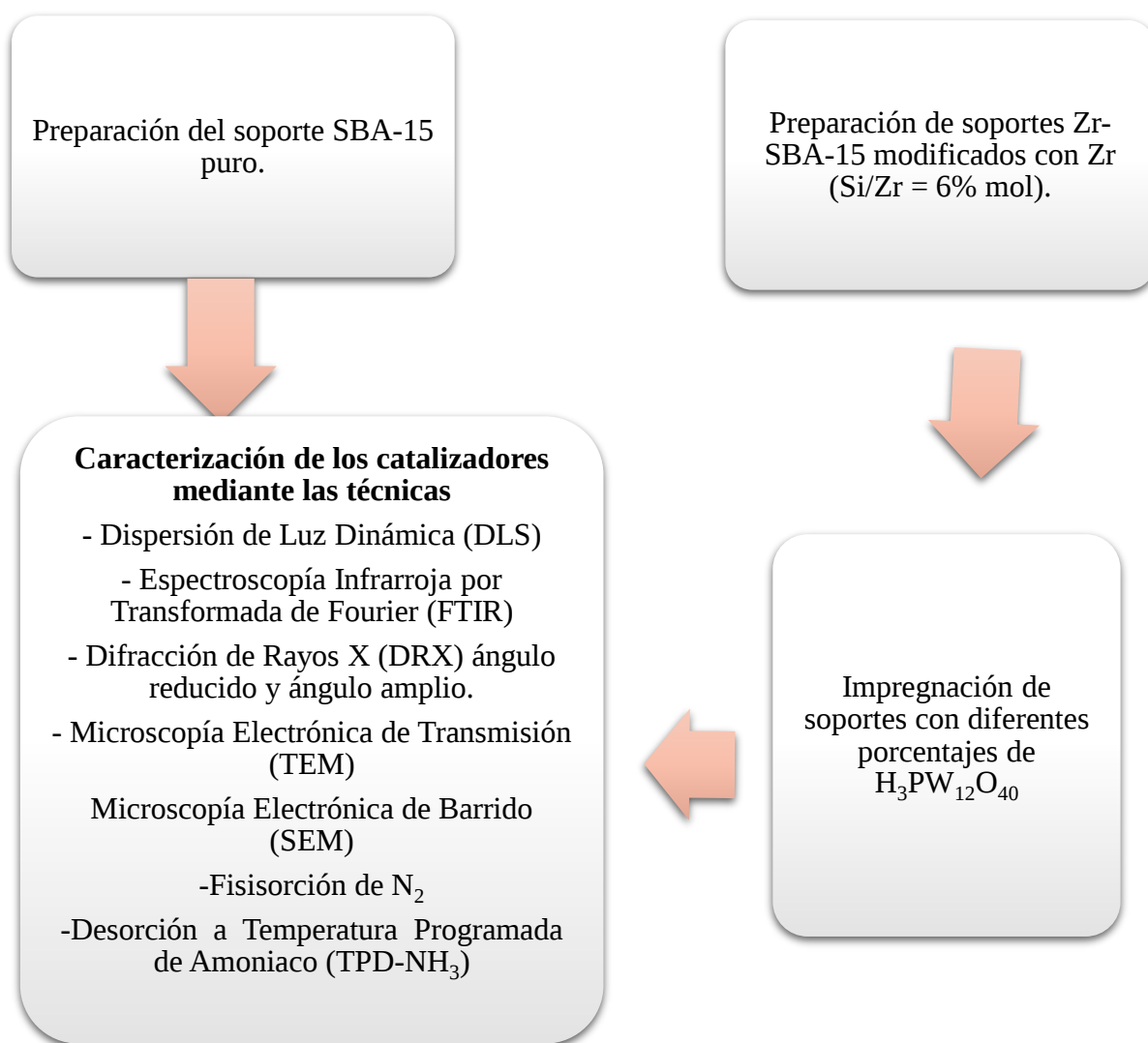


Figura 3.1. Esquema general del procedimiento empleado en el proyecto.

3.1 Síntesis del SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15 se llevó a cabo mediante la experimentación descrita por Zhao y col. (1998) ^[24]. En la Tabla 3.1 se muestran los reactivos y las cantidades que se utilizan para la preparación de 1 g de soporte de SBA-15.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la preparación del soporte SBA-15.

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	125 mL
Pluronic [P-123, EO ₂₀ , PO ₇₀ , EO ₂₀ ,99%, Aldrich]	17 g
Ácido Clorhídrico [HCl 1 M, 37%, Aldrich]	500 mL
Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C ₈ H ₂₀ O ₄ Si, 98%, Aldrich]	35.5 mL
Aire Extraseco [Marca Praxair]	-

Para la síntesis del soporte se utilizó el agente director de estructura Pluronic P-123. Primero se pesaron 17 g del copolímero en una balanza y se colocaron en un vaso de precipitado. Después, se añadieron 125 mL de agua desionizada y 500 mL de HCl 1 M, mezclando todo bajo agitación durante 4 h a 35°C, hasta asegurar que el P-123 estuviera completamente disuelto.

Al transcurrir el tiempo, se añadió TEOS (Tetraetil ortosilicato) como precursor de sílice. Se incorporaron 35.5 mL de TEOS gota a gota con ayuda de una bureta, manteniendo la temperatura en 35°C. La mezcla se dejó reaccionar bajo agitación durante 24 h, permitiendo que comenzara a formarse la estructura mesoporosa del material.

Después de este tiempo, la mezcla se transfirió a un frasco de polipropileno para realizar el tratamiento hidrotérmico, el cual se llevó a cabo en un horno de vacío a 90°C durante 24 h. Al finalizar el sólido formado se recuperó mediante filtración y se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH cercano a 7, con el objetivo de eliminar el exceso de ácido.

El material lavado se colocó en una estufa a 80°C por 48 h para retirar completamente el agua.

Finalmente se calcinó para remover el surfactante, se coloca el sólido en un horno cilíndrico en un horno con un flujo de aire a diferentes temperaturas de: 100°C por 30 min, a 300°C por 1 h y 550°C por 6 h, con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1°C/min hasta los 300°C y la segunda de 2°C/min hasta los 550°C, para obtener el soporte SBA-15 puro ^[30].

En la Figura 3.2 se muestra de manera general el diagrama de proceso para la preparación del soporte catalítico SBA-15.

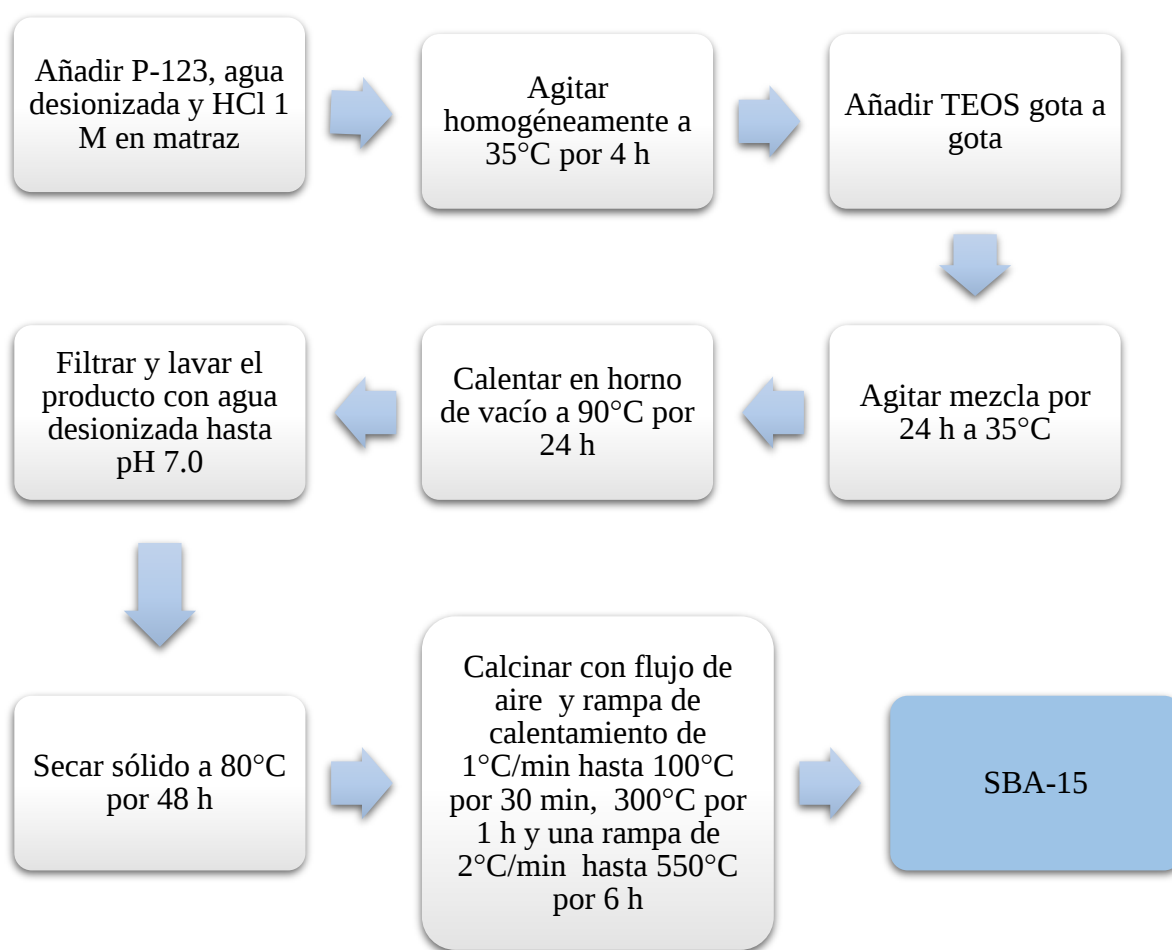


Figura 3.2. Diagrama de proceso de síntesis de SBA-15 puro.

3.2 Síntesis de soporte de SBA-15 modificado con Zr

La síntesis del soporte SBA-15 modificado con Zr se llevó a cabo de acuerdo la experimentación descrita por Chen y col. (2004) ^[25], empleando específicamente la relación (Si/Zr de 6% mol). En la Tabla 3.2 se muestran los reactivos y las cantidades que se utilizan para la preparación de 1g de soporte de Zr-SBA-15.

Tabla 3.2. Reactivos utilizados para la preparación del soporte Zr-SBA-15.

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	125 mL
Pluronic [P-123, EO ₂₀ , PO ₇₀ , EO ₂₀ , 99%, Aldrich]	17 g
Ácido Clorhídrico [HCl 1 M, 37%, Aldrich]	500 mL
Tetra-etil-orto-silicato [TEOS, C ₈ H ₂₀ O ₄ Si, 98%, Aldrich]	35.5 mL
Propóxido de zirconio (IV) [70% p/p 1-propanol, Aldrich]	2.5 mL (Si/Zr = 0.06)
Aire Extraseco [Marca Praxair]	-

El agente de estructura directa utilizado es el Pluronic P-123. Para llevar a cabo la síntesis del soporte se requieren, pesar 17 g en una balanza, los cuales se disolvieron en 125 mL agua desionizada y 500 mL de HCl 1 M. Agitar homogéneamente la mezcla durante 4 h a una temperatura constante de 35°C.

Al transcurrir el proceso de disolución del copolímero P-123, añadir a la mezcla 355 mL de TEOS (Tetra-etil-orto-silicato) gota a gota con ayuda de una bureta, simultáneamente añadir 2.5 mL de propóxido de zirconio con ayuda de otra bureta dentro de una cámara de mezclado aislada de O₂ para evitar la cristalización del propóxido de zirconio, una vez que los reactivos se añadieron a la mezcla, se mantiene la agitación a una temperatura de 35°C durante 24 h.

Una vez transcurrido el tiempo, colocar la mezcla obtenida en un frasco de polipropileno y llevar a tratamiento hidrotérmico el sólido obtenido en un horno de vacío a una temperatura de 90°C durante 24 h.

Al concluir el calentamiento, recuperar el producto obtenido mediante filtración y lavado con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Enseguida, llevar el sólido a secado con una temperatura constante de 80°C por 48 h para eliminar el agua.

Finalmente calcinar para remover el surfactante, se coloca el sólido en un horno cilíndrico en un horno con un flujo de aire a diferentes temperaturas de: 100°C por 30 min, a 300°C por 1 h y 550°C por 6 h, con 2 rampas de calentamiento, la primera de 1°C/min hasta los 300°C y la segunda de 2°C/min hasta los 550°C, para obtener el soporte Zr-SBA-15 puro ^[30].

La Figura 3.3 muestra el diagrama de proceso para la preparación del material mesoporoso SBA-15 modificado con Zr.

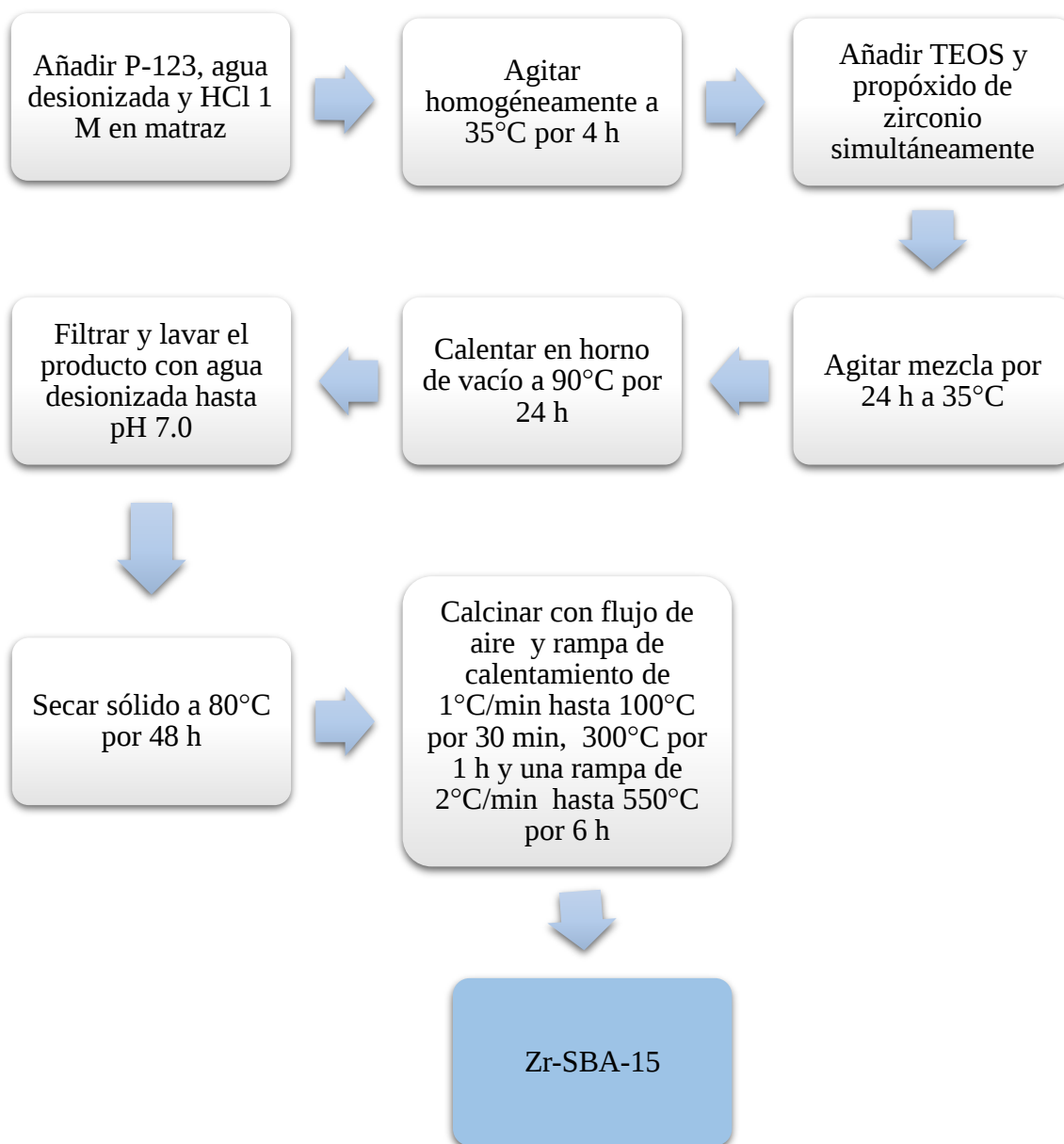


Figura 3.3. Diagrama de proceso de síntesis del soporte Zr-SBA-15.

3.3 Impregnación de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

La impregnación del ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) se llevó a cabo mediante la experimentación descrita por Gómez Ruiz M. y col. (2020) ^[27]. En donde impregnaron $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ soportado en materiales mesoporosos. En la Tabla 2.3 se muestran los reactivos utilizados para la síntesis del catalizador.

Tabla 3.3. Reactivos utilizados para la preparación del catalizador.

Reactivo
Ácido fosfotúngstico [$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 100%, Aldrich]
Etanol [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%, Fermont]

Para la preparación del catalizador a impregnar sobre el soporte catalítico, primero se disuelve el $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hasta obtener las concentraciones requeridas, al 10% y 20% en peso. Por separado, se pesan 5 g del soporte catalítico disuelto, agregando poco a poco esta solución sobre el soporte.

Después de mezclar ambos componentes, la suspensión resultante se mantiene bajo agitación aproximadamente 14 h a temperatura ambiente para asegurar una distribución uniforme del catalizador sobre la superficie del soporte.

Al terminar el tiempo de agitación, la mezcla se lleva a un horno de vacío y se deja secar a 60°C durante 48 h, con el fin de eliminar el solvente y favorecer la fijación del material activo. Posteriormente, el sólido seco se somete a un proceso de calcinación a 130°C durante 14 h, lo cual ayuda a estabilizar el catalizador y a mejorar su adherencia al soporte. Una vez concluida la calcinación, el material obtenido se deja enfriar, se almacena adecuadamente y se etiqueta para su posterior uso. En la figura 3.4 se presenta el diagrama general del proceso seguido para la preparación del catalizador ^[27].

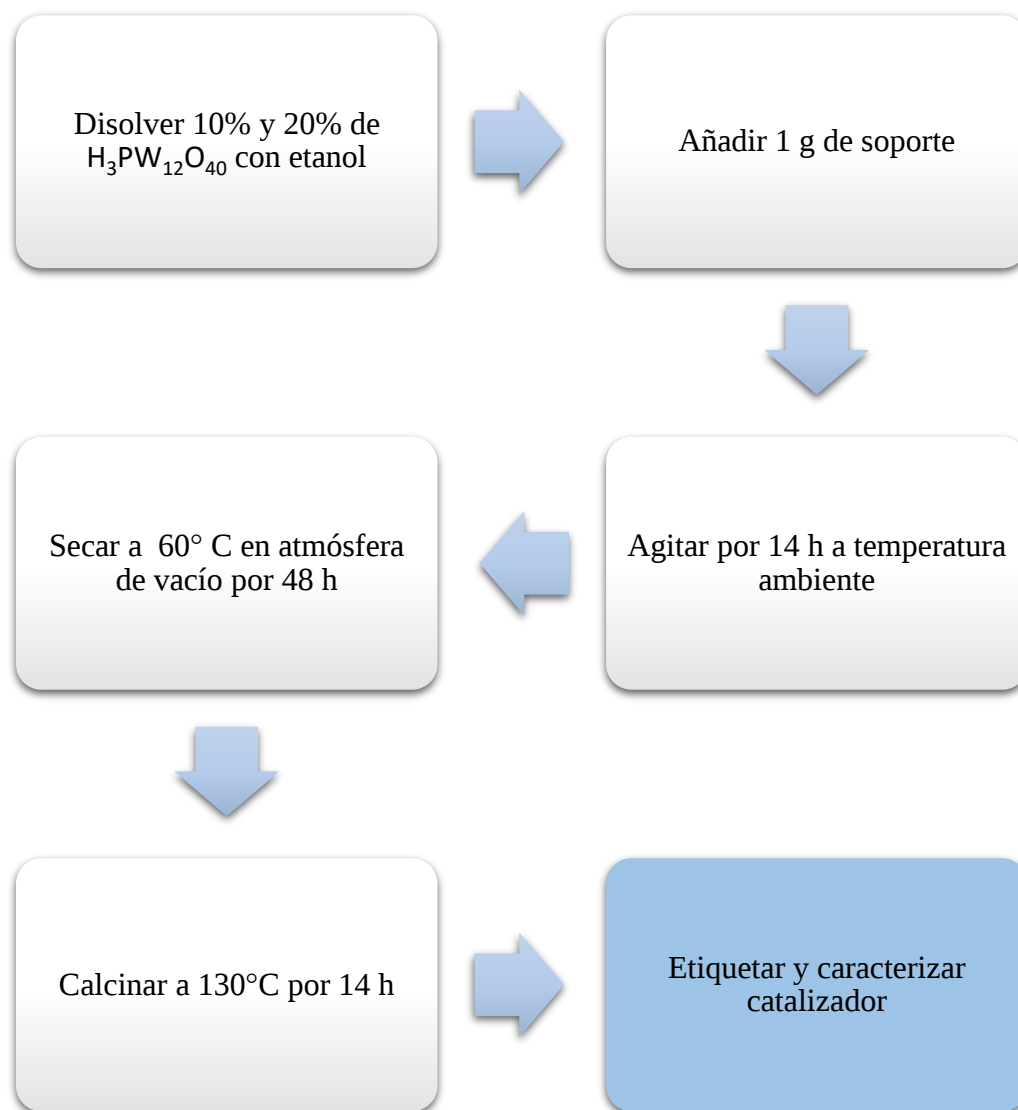


Figura 3.4. Diagrama de proceso de impregnación de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, en Zr-SBA-15.

3.4 Técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores

Con la finalidad de obtener información sobre las propiedades químicas, físicas y texturales, en este estudio se emplearon técnicas de caracterización con el fin de analizar los soportes, catalizadores y productos finales. Dichas técnicas se presentan en la Tabla 3.4 y en las secciones siguientes se explica detalladamente cada una.

Tabla 3.4. Técnicas de caracterización empleadas a soportes y catalizadores.

Soportes y Catalizadores	❖ Dispersión de Luz Dinámica (DLS)
	❖ Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
	❖ Difracción de Rayos X (DRX)
	❖ Fisisorción de N ₂ por el método BET y BHJ
	❖ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
	❖ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
	❖ Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)

3.4.1 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La dispersión dinámica de la luz constituye una valiosa herramienta para determinar el comportamiento la difusión de partículas, de macromoléculas en solución, así como también para la caracterización de nanopartículas y micropartículas. Esta técnica de caracterización implica la exposición de la muestra a una onda monocromática de luz, cuyo detector registra la señal emitida, permitiendo así determinar el tamaño, la forma y el peso molecular de las macromoléculas presentes en la solución ^[33].

Para el análisis de la muestra, los catalizadores se dispersaron previamente en agua desionizada con el fin de obtener una suspensión homogénea. Posteriormente, se puso en

operación el equipo Litesizer DLS 500, marca Anton Paar, localizado en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, el software se configuró con la información relevante, incluyendo el nombre de la muestra, el tipo de material bajo análisis, el tipo de celda utilizada y los datos de la solución a analizar. Una vez realizada la configuración, se llenó la celda de cuarzo, asegurándose de que esté completamente limpia y contenga aproximadamente 10 a 15 mm de solución. Finalmente se colocó la celda en el equipo y se dio inicio al análisis.

3.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier se fundamenta en el principio de que una molécula absorbe la energía emitida por un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente coincide con la necesaria para que la molécula comience a vibrar de una manera específica

Esta técnica de caracterización encuentra su aplicación principal en el análisis cuantitativo ya que permite identificar las moléculas presentes en un material.

Para llevar a cabo este análisis de manera efectiva, es esencial secar la muestra previamente para eliminar cualquier contenido de humedad. Posteriormente, las muestras se comprimen en pastillas de KBr.

Para la caracterización mediante FTIR, se utilizó un espectrómetro de transformada de Fourier (Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100) ubicado en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Las muestras se sometieron a un proceso de secado previo a una temperatura de 120°C en un horno de vacío marca Shel Lab, para eliminar cualquier traza de humedad antes de ser comprimidas en pastillas con KBr. Las mediciones se realizaron dentro del rango espectral comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} [30, 34].

3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) implica la interacción de un haz de Rayos X con una sustancia cristalina, donde la longitud de onda específica del haz provoca que las ondas en fase se dispersen en direcciones particulares en el espacio debido a la interferencia constructiva.

Esta técnica es valiosa en la caracterización de catalizadores, ya que permite la identificación cualitativa y cuantitativa de las fases cristalinas presentes. Además, se utiliza para llevar a cabo estudios relacionados con el polimorfismo, la medición del tamaño de partículas y el análisis de la composición de fases cristalinas mediante difracción de Rayos X ^[30, 34]

Para llevar a cabo un análisis mediante DRX, se introduce el material en una celda compactada y luego se coloca esta celda en el porta muestras del difractómetro D505 marca Siemens, en donde se utilizaron las siguientes condiciones: ángulo bajo de barrido $0.5 < 2\theta < 5$, con un paso de 0.0048° , con un tiempo de conteo de 0.2 s por paso y un ángulo amplio de barrido en el rango de $10 < 2\theta < 70$, con un paso de 0.2° y con un tiempo de conteo de 0.02 s por paso. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

3.4.4 Fisisorción de N₂

La fisisorción se lleva a cabo cuando un gas no polar, en este caso el N₂, se pone en contacto con un sólido desgasificado, al ponerse en contacto este gas con la superficie del sólido a analizar, se produce un equilibrio entre las moléculas que se adsorbieron y las moléculas que se encuentran en fase gaseosa, la cual depende de la presión y temperatura a la que se encuentre el gas. La relación que se lleva a cabo entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura se puede recuperar en una isoterma de adsorción.

La técnica de fisisorción de N_2 nos brinda información sobre las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como el área específica del catalizador, volumen, diámetro y textura del poro, distribución del diámetro de las partículas.

Para realizar el análisis se pesan aproximadamente 80 mg de la muestra que se analizará, posteriormente se coloca en la estación de degasificación por 4 horas a una temperatura constante de 300°C. Después se coloca la muestra en la estación de análisis en donde la muestra será sumergida en un recipiente lleno de nitrógeno líquido con una temperatura de (-195.8°C), al cubrir la muestra con el nitrógeno inmediatamente comienza el análisis que dura de 3 a 5 h aproximadamente dependiendo del área específica de la muestra a analizar. En el programa del equipo se va formando una isoterma con los datos obtenidos ^[30, 34].

El análisis se realizó en el equipo Quantachrome NovaWin ubicado en el Instituto Mexicano del Petróleo. Las áreas específicas se determinaron mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Los poros y diámetros de poro promedio se obtuvieron mediante el método BJH.

3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) brinda la capacidad de obtener imágenes de la estructura atómica de un material, así como de determinar su composición química y grosor. Esta técnica de caracterización se basa en la interacción de electrones como radiación con la muestra, lo que produce imágenes de alta resolución espacial mediante fenómenos de interferencia o dispersión incoherente del haz de electrones ^[35].

Para llevar a cabo este análisis, se requiere realizar un corte ultrafino de la muestra, con un espesor de 70-90 nm, que se coloca en una rejilla de cobre de 3 mm. Posteriormente, esta rejilla se monta en una varilla que sostiene la muestra, la cual se introduce en el microscopio. A partir de ahí, se inicia el análisis, y los resultados se registran utilizando el software del equipo ubicado en el departamento de Nanocatálisis en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM. Campus Ensenada, Baja California.

3.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se basa en la integración de un haz estrecho de electrones con la superficie del material analizado. Durante el proceso, el haz es dirigido y desplazado punto por punto sobre la muestra mediante un sistema de bobinas, lo que permite registrar las señales generadas en cada región escaneada. Al iniciar sobre la superficie, parte de los electrones es emitida nuevamente al exterior, mientras que otra fracción penetra en las capas superficiales siguiendo trayectorias múltiples antes de regresar. La detección y procesamiento de estas señales, principalmente electrones secundarios y retrodispersados que permite obtener imágenes de alta resolución que revelan la morfología, la distribución superficial y el tamaño de las partículas presentes en el material.

De manera complementaria, es posible realizar un análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Esta técnica identifica los elementos presentes en la muestra a partir de los rayos X característicos emitidos tras la expulsión de electrones internos inducida por el haz incidente, lo que permite determinar la composición química local ^[30].

La preparación consiste en depositar cuidadosamente la muestra en polvo sobre una rejilla conductiva previamente limpiada, asegurando una adecuada adherencia y evitando contaminación superficial. Posteriormente, la rejilla se colocó en el portamuestras del equipo SEM y realizó el análisis bajo condiciones de alto vacío y un voltaje de aceleración de 15 kV para obtener imágenes claras y un espectro químico confiable.

El estudio se llevó a cabo en el departamento de Nanocatálisis en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM. Campus Ensenada, Baja California y también fue llevado a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo en la Ciudad de México.

3.4.7 Desorción Programada por Temperatura de Amoníaco (TPD-NH₃)

La técnica de desorción programada de temperatura (TPD) con amoníaco se emplea para caracterizar la acidez en la superficie de los catalizadores mediante el análisis de la desorción de NH₃. Este proceso inicia con la desgasificación del catalizador para remover posibles impurezas y moléculas adsorbidas. Para el análisis se calentaron 0.040 g de muestra a 300 °C bajo un flujo constante de 100 mL por minuto de helio, manteniéndose durante 1 h con una rampa de 10 °C/min.

Después, se realiza la adsorción de NH₃ a 100 °C, aplicando un flujo de 50 ml por minuto de amoníaco (99.9%) durante 20 minutos, hasta alcanzar la saturación de los sitios ácidos en la superficie. Al concluir esta fase, se procede con el análisis de TPD, elevando la temperatura de manera gradual hasta 850 °C en un flujo de 100 mL/min de helio, con una rampa de 10 °C por minuto para facilitar la desorción controlada.

Este método permite observar los picos de desorción de NH₃, los cuales indican la fuerza de acidez de los sitios activos en el catalizador. Estos datos ofrecen información detallada sobre la acidez del material, siendo útiles para evaluar su potencial en aplicaciones catalíticas ^[36].

Esta técnica fue realizada en el equipo Quantachrome TPRWin v3.52 ubicado en el Centro de Nanotecnología y Nanociencias CNyC de la UNAM de Ensenada, Baja California.

CAPÍTULO IV

Resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en este estudio. Cada análisis experimental aporta información clave sobre las propiedades físicas, químicas y morfológicas del material, permitiendo establecer la relación entre su composición y su estructura.

Antes de describir los resultados individuales de cada técnica en la Tabla 4.1 se identifica de manera clara las muestras preparadas, sus variaciones y las condiciones asociadas a cada una.

Tabla 4.1. Nomenclatura y descripción de los soportes.

Clave	Material	Descripción
SP	SiO ₂	SBA-15
ZrS ₁	Zr-SBA-15	Primer lote de SBA-15 modificado con Zr.
10%ZrS ₁	10% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Zr-SBA-15	Primer lote de SBA-15 modificado con Zr impregnado con catalizador de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ al 10%
20%ZrS ₁	20% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Zr-SBA-15	Primer lote de SBA-15 modificado con Zr impregnado con catalizador de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ al 20%

A partir de esta información base, se procede a discutir los resultados obtenidos mediante las técnicas aplicadas, tales como DLS, FTIR, DRX, Fisisorción de N₂, TEM, SEM, TPD-NH₃, con el propósito de establecer una correlación integral entre las propiedades del material.

4.1. Caracterización de los soportes obtenidos

4.1.1. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

El análisis de los materiales mediante la técnica DLS, se realizó para caracterizar la distribución de tamaño de partícula en suspensiones coloidales, lo cual es crucial en materiales mesoporosos.

En la Figura 4.1 se muestra el gráfico de los resultados obtenidos en el análisis del material SBA-15 con clave "SP". En el eje horizontal se presenta el diámetro de las partículas con diámetros entre 55 y 65 nm, lo que indica que esta es la gama de tamaños predominante en la muestra. Las partículas de 55 nm tienen mayor intensidad, seguida por aquellas de 55 y 60 nm. A medida que el diámetro de las partículas aumenta por encima de 65 nm, la intensidad disminuye gradualmente, lo que sugiere que existen menos partículas de mayor tamaño en la muestra. Esto es consistente con las características típicas de los materiales mesoporosos, que suelen presentar una estructura bien definida con tamaños de poro y partículas controlados. En el análisis se obtuvo un diámetro hidrodinámico de 1084.90 nm, indicando aglomeraciones [20,33].

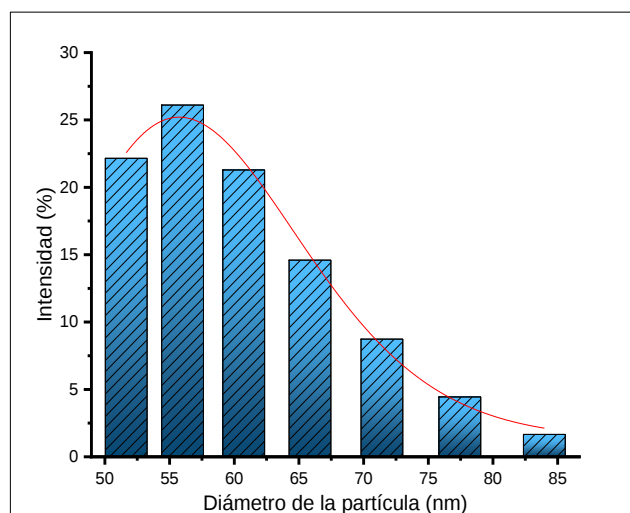


Figura 4.1. Distribución de tamaño de partícula para "SP".

El gráfico mostrado en la Figura 4.2 corresponde al análisis del material “ZrS1”. Los resultados indican que la mayoría de las partículas de Zr-SBA-15 se encuentran en un rango de tamaño, pequeño, entre 0.5 y 0.8 nm con una intensidad máxima cercana al 18% para las partículas de aproximadamente 0.6 nm de diámetro. A medida que el tamaño de las partículas aumenta, la intensidad disminuye, lo que sugiere que las partículas más grandes están presentes en menor cantidad. Solo una fracción mínima de partículas presenta diámetros superiores a 1.0 nm. Lo que sugiere que hay una distribución de tamaños de partículas centradas en valores bajos, lo cual es característico de materiales con una estructura bien definida y poros pequeños. Este comportamiento es consistente con el diseño de SBA-15 modificado con Zr, donde se busca mantener una estructura uniforme para aplicaciones en catálisis y adsorción. Además, el diámetro hidrodinámico medido para la muestra fue de 1399.89 nm, lo que indica la presencia predominante de agregados micrométricos bajo estas condiciones de medición ^[20,33].

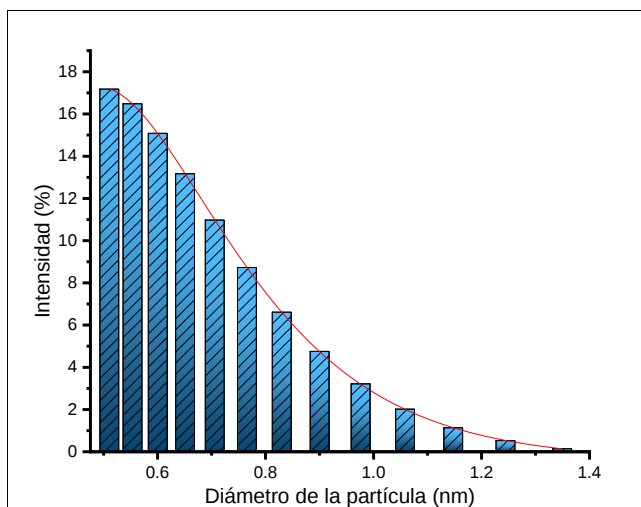


Figura 4.2. Distribución de tamaño de partículas para "ZrS1".

El estudio de la muestra 10%ZrS₁ muestra una distribución de tamaño monomodal con sesgo hacia diámetros mayores. El modo de la distribución se localiza alrededor de 120 nm, y el valor medio ponderado por intensidad se aproxima a 135 nm. Además, se observa una cola hacia tamaños cercanos a 200 nm, lo que indica la presencia de aglomerados o partículas

mayores en proporción baja. El diámetro hidrodinámico promedio para la muestra fue de 2616 nm, valor que confirma la presencia predominante de agregados de tamaño micrométrico en la suspensión analizada [20,33].

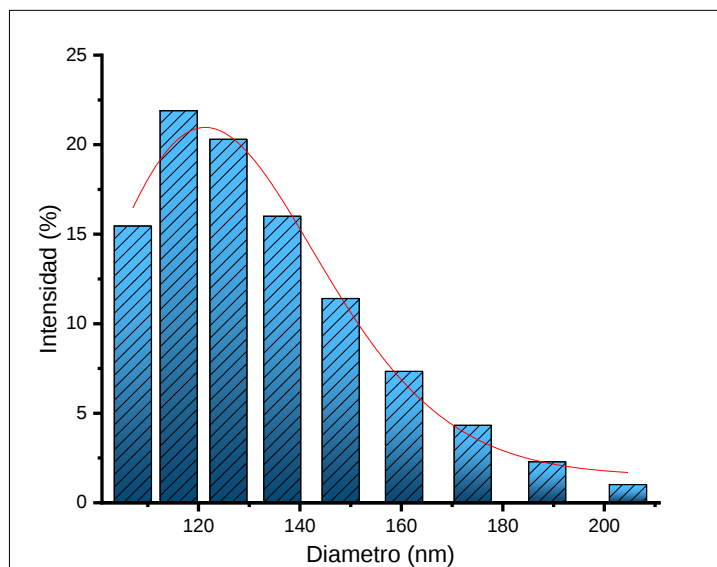


Figura 4.3. Distribución de tamaños de partículas para "10%ZrS₁".

En el análisis del material "20%ZrS₁" mostrado en la Figura 4.4 se aprecia una distribución de tamaño de partícula centrada en el rango de 45-55 nm, lo que indica una dispersión uniforme del ácido sobre las partículas del SBA-15. El diámetro hidrodinámico obtenido fue de 856.17 nm, esto sugiere que ha tenido una mejor dispersión. Esta distribución estrecha sugiere que el proceso de impregnación fue exitoso al evitar aglomeración excesiva, permitiendo una buena exposición de los sitios activos en la superficie del material. La baja presencia de partículas de mayor tamaño (más de 55 nm) significa que las partículas están bien distribuidas, lo cual es favorable para las aplicaciones catalíticas, ya que permite una mayor accesibilidad a los reactivos. Esta distribución controlada también puede influir en la estabilidad térmica y mecánica de material [20, 33].

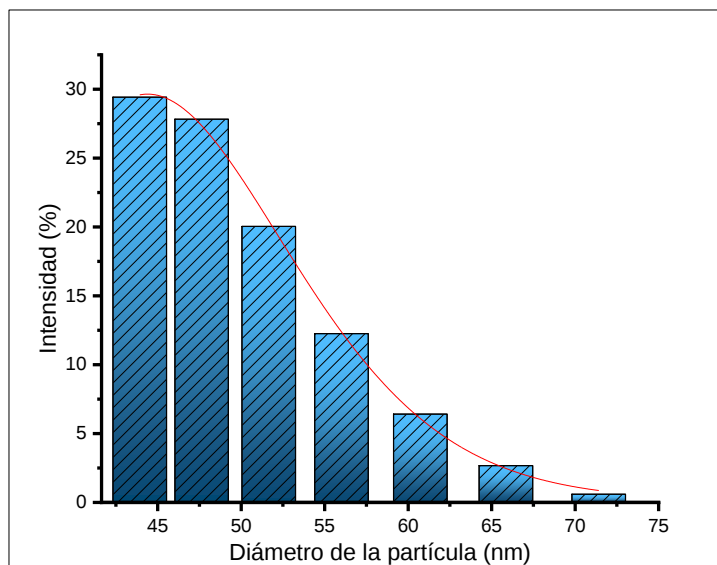


Figura 4.4. Distribución de tamaño de partículas para "20%ZrS₁".

Las condiciones a las cuales se llevó a cabo el análisis DLS y los datos obtenidos para los gráficos de los materiales se encuentran en el Anexo A.

4.1.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de los grupos funcionales se desarrolló mediante la técnica FTIR. El espectro del soporte "SP", presentado en la Figura 4.5 revela una banda de absorción en torno a los 3450 cm⁻¹, atribuida a las vibraciones de tensión de los grupos Si-OH. Además, se observa una banda en 1640 cm⁻¹, relacionada con las vibraciones de flexión de agua fisisorbida H-O-H, posiblemente debido a agua fisisorbida. Se identifican también dos bandas adicionales en 950 y 800 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de tensión simétrica de los enlaces Si-O, características del óxido de silicio. La banda más intensa, en 1080 cm⁻¹, está asociada al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, mientras que en 460 cm⁻¹ se encuentra una banda de flexión de este mismo estiramiento Si-O-Si. Estas tres últimas bandas confirman la formación de una red de sílice condensada en el material [30, 34, 37, 38]

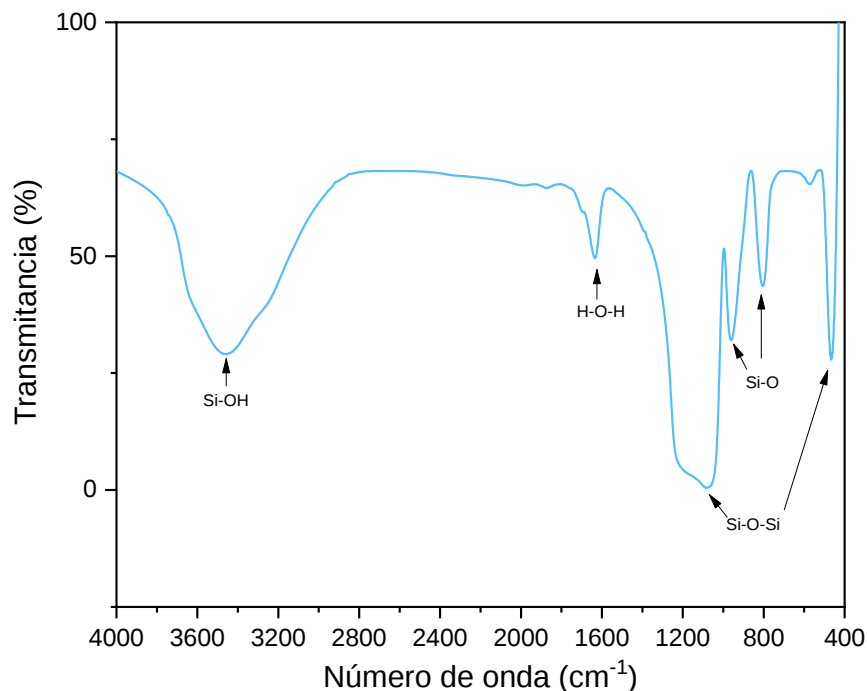


Figura 4.5. Espectro FTIR del soporte "SP".

En la Figura 4.6 se presenta el espectro del soporte “ZrS₁”, donde se identifica una banda de adsorción aproximadamente en 3400 cm⁻¹ característica de los materiales de sílice y se asocia a las vibraciones de los grupos Si-OH. Alrededor de 1600 cm⁻¹, se observa una pequeña banda, atribuida a las vibraciones de flexión del agua fisisorbida H-O-H, posiblemente asociadas a agua fisisorbida en la superficie del material ^[30]. La banda correspondiente a las vibraciones de tensión de los enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si aparecen en 1100 cm⁻¹ y son típicos de la estructura de sílice en SBA-15. Las bandas aproximadamente en 800 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento simétrico Si-O-Si, lo cual es evidencia de la incorporación de Zirconio en la red estructural de SBA-15. Finalmente, las bandas alrededor de 600-750 Zr-O-Si cm⁻¹ ^[30, 34, 38].

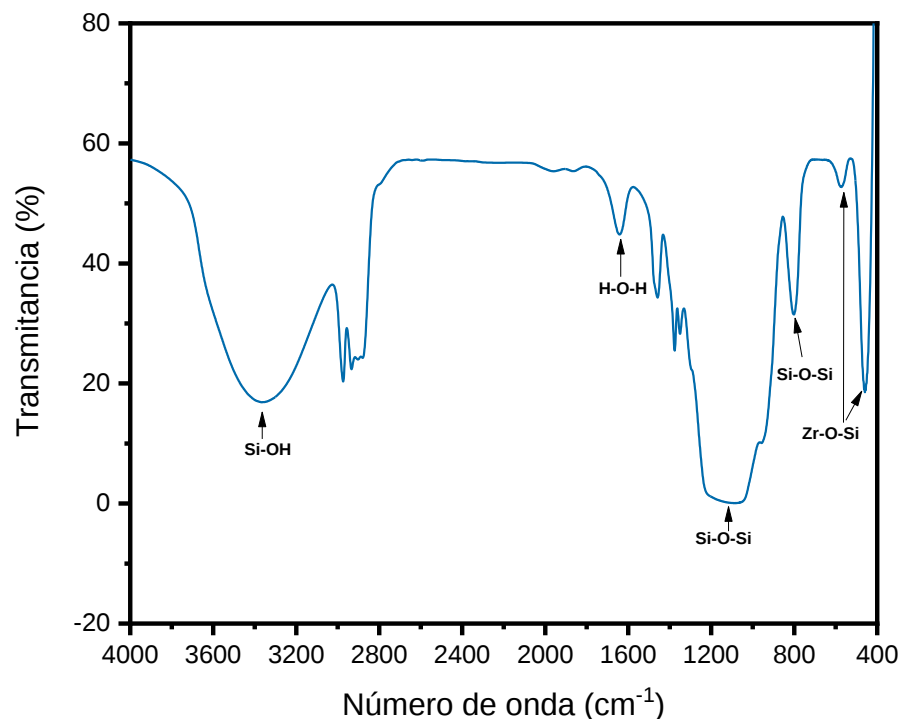


Figura 4.6. Espectro FTIR del soporte modificado ZrS₁.

En el espectro de FTIR del material Zr-SBA-15 impregnado con un 10% de H₃PW₁₂O₄₀ con clave “10%ZrS₁” que se muestra en la Figura 4.7 se identifican varias bandas que permiten analizar la estructura química y los grupos funcionales presentes en la muestra.

La banda alrededor de los 3500 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los grupos -OH, atribuible tanto a los grupos silanol (Si-OH) de la estructura de sílice como moléculas de agua adsorbida en la superficie. En los 1600 cm⁻¹ se observa una banda que es asociada a la vibración de flexión del agua adsorbida (H-O-H), indicando la presencia de humedad en el material. La banda que se encuentra cerca de los 1080 y 800 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si de la estructura de SBA-15, confirmando la presencia de la matriz de sílice. En torno a los 980 cm⁻¹ se observa una banda que es atribuible a la vibración de estiramiento del enlace W=O, propio del ácido fosfotúngstico, lo cual indica que H₃PW₁₂O₄₀

se encuentra presente en el material y finalmente las bandas de 890 y 790 cm^{-1} se asocian con las vibraciones de estiramiento P-O y W-O-W, característicos del ácido fosfotúngstico [34].

La presencia de estas bandas indica que el ácido fosfotúngstico fue exitosamente impregnado en la estructura del Zr-SBA-15, preservando la estructura mesoporosa de la sílice mientras incorpora los grupos funcionales característicos del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [34].

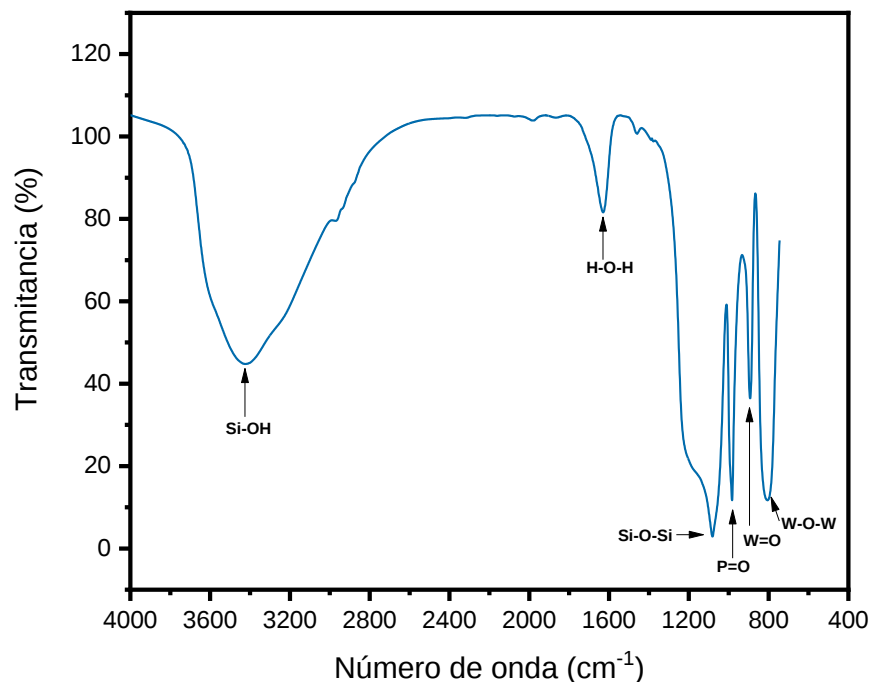


Figura 4.7. Espectro FTIR de la muestra impregnada "10%ZrS₁".

En el espectro que se muestra en la Figura 4.8 corresponde al material Zr-SBA-15 impregnado con un 20% de ácido fosfotúngstico con clave "20%ZrS₁", se observa una banda ancha aproximadamente en 3500 cm^{-1} que es atribuida a la vibración de elongación del grupo silanol (Si-OH), correspondiente a la presencia de agua fisisorbida. Las bandas 1080 y 800 cm^{-1} se asocian a las vibraciones del enlace Si-O-Si, propias de la estructura de SBA-15. Alrededor de 980 cm^{-1} se encuentra una banda correspondiente al enlace W-O-W del ácido fosfotúngstico y en 890 cm^{-1} se muestra una banda atribuida a la vibración P-O en el heteropoliácido.

Estos picos característicos sugieren la presencia y correcta incorporación del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en la matriz de Zr-SBA-15, lo cual es compatible con la modificación química esperada ^[34].

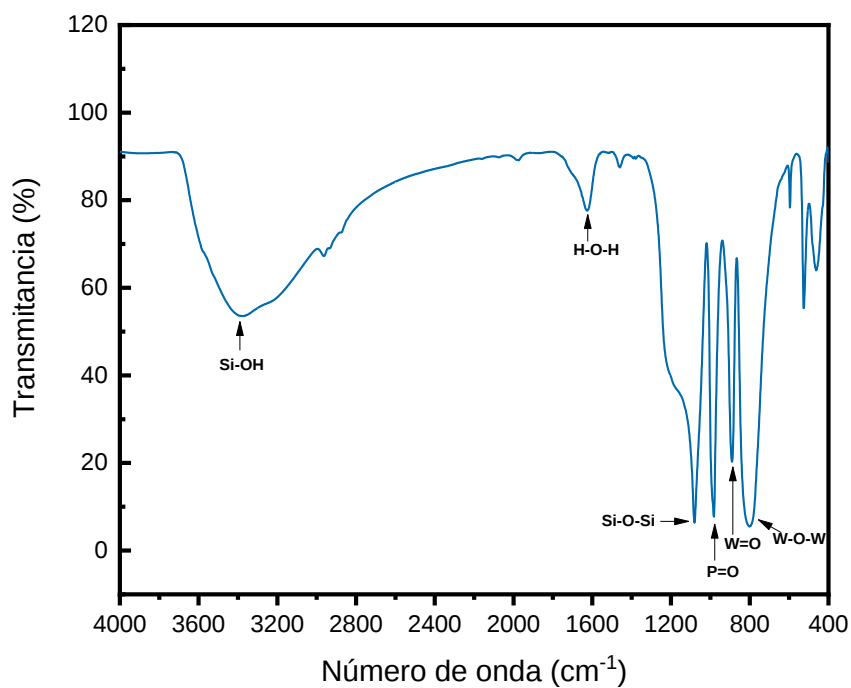


Figura 4.8. Espectro FTIR de la muestra impregnada "20%ZrS₁".

Los grupos funcionales identificados en cada muestra y el rango del número de onda en donde se encuentra cada uno, viene detallado en el Anexo B.

4.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por DRX proporcionó información sobre la estructura cristalina y el ordenamiento estructural del material mediante difractogramas. En la Figura 4.9 se muestra el difractograma del soporte “SP”, que fue analizado por Difracción de Rayos X a bajo ángulo, para obtener información acerca de la simetría y la estructura de los poros del soporte. En este difractograma se observan picos característicos del SBA-15 que fue reportada por Zhao y col^[16]. Se aprecia un pico intenso en la escala de 2θ que se encuentra alrededor de los 0.9° correspondiente al plano (100) y otros dos picos alrededor de 1.5° y 1.8° en 2θ correspondientes a los planos (110) y (200). Estos picos son característicos de la estructura hexagonal ordenada del material y reflejan la disposición periódica de los poros. La presencia de estos picos indica una organización bien definida de la red mesoporosa confirmando la estructura típica de SBA-15^[27, 37, 38].

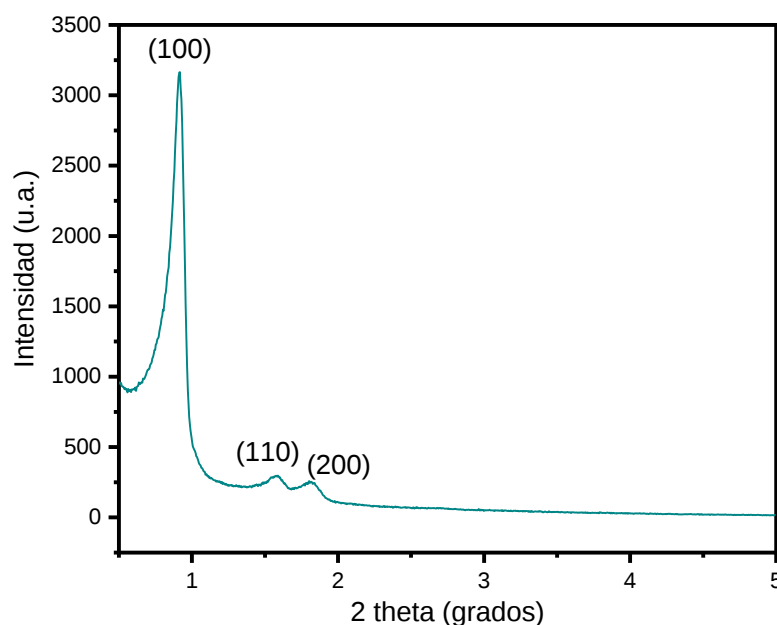


Figura 4.9. Difractograma a ángulo bajo del material "SP".

La Figura 4.10 muestra el difractograma de ángulo alto en la región de 10° y 70° en el ángulo 2θ del material “ZrS₁”, donde se aprecia un pico amplio que sugiere que se trata de una

estructura amorfa o pobremente cristalina, lo cual es común en materiales mesoporosos como el SBA-15 cuando son modificados con metales. El pico de mayor intensidad alrededor de los 25° es característico de materiales mesoporosos y su forma ancha indica una dispersión de Zr en la estructura de sílice sin formación de fases cristalinas definidas de óxido de Zirconio, lo cual es favorable para mantener la estructura porosa y aprovechar mejor las propiedades del Zr en aplicaciones catalíticas ^[39].

El difractograma a bajo ángulo de material “ZrS₁” se muestra en la Figura 4.11 donde se muestra un pico prominente alrededor de 1° en 2θ . Este pico es característico de la estructura mesoporosa altamente ordenada de la SBA-15. La presencia de este pico indica que la estructura hexagonal de los poros se mantiene tras la incorporación de Zr, lo que sugiere que la impregnación no ha alterado significativamente la organización de los poros en la matriz del SBA-15.

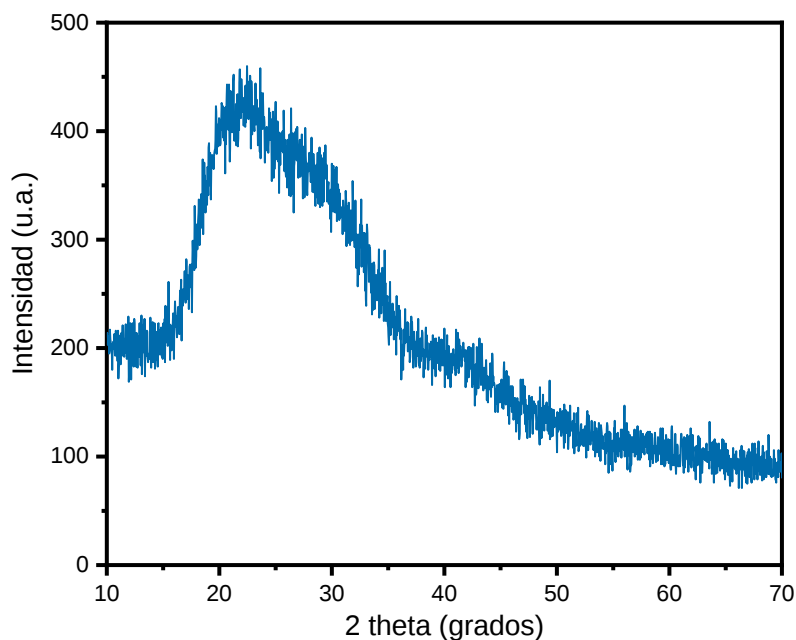


Figura 4.10. Difractograma a ángulo alto de la muestra "ZrS1".

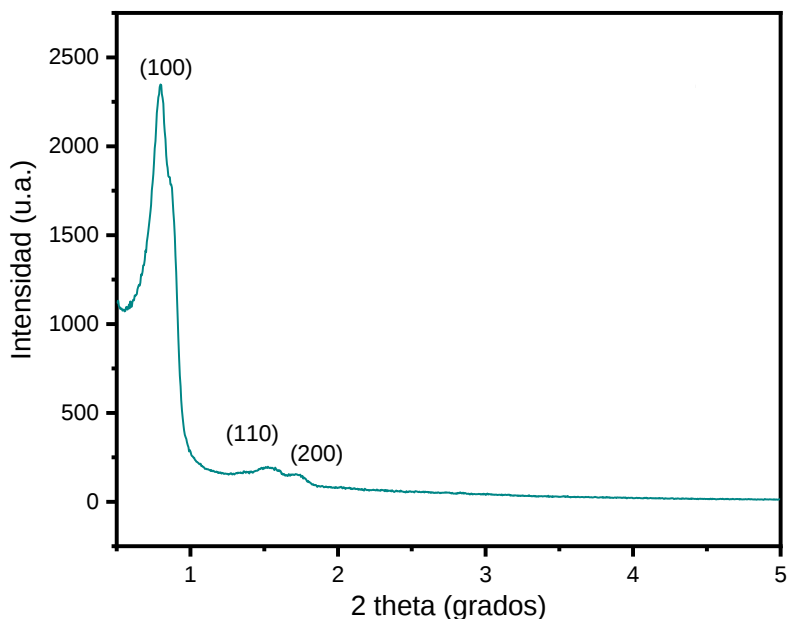


Figura 4.11. Difractograma a ángulo bajo de la muestra "ZrS₁".

En la Figura 4.12 se muestra el análisis del material "10%ZrS₁" analizado a ángulo alto. El gráfico muestra varios picos de difracción en el rango de 10 a 70° en 2θ. La aparición de picos adicionales en comparación con el patrón inicial de Zr-SBA-15 indica la presencia de fases cristalinas asociadas al ácido fosfotúngstico. Los picos más definidos y agudos podrían atribuirse a la cristalización parcial de H₃PW₁₂O₄₀ dentro de la matriz porosa del soporte SBA-15 ^[31].

La distribución e intensidad de los picos sugieren que el ácido fosfotúngstico está localizado principalmente en el interior de los poros del material, sin provocar una destrucción significativa de la estructura mesoporosa original del SBA-15. Sin embargo, conforme aumenta la carga de H₃PW₁₂O₄₀, se observa una intensificación de los picos característicos del ácido fosfotúngstico, lo que indica una disminución en su dispersión, atribuida al exceso de fase activa y la posible formación de dominios cristalinos dentro de los canales mesoporosos ^[34].

El difractograma de este material analizado en ángulo bajo se muestra en la Figura 4.13 donde se puede observar una disminución de la intensidad de las reflexiones características del

material mesoporoso SBA-15 en la región de ángulos bajos entre 1 y 5° en 2θ . Esta disminución en la intensidad sugiere que, aunque la estructura ordenada del material se mantiene en cierto grado, ha habido una posible modificación en la organización de los poros debido a la incorporación de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en la estructura. Además, la intensidad de las señales en estos ángulos indica la preservación parcial de los poros, aunque podría ocasionar una reducción efectiva del diámetro de los poros, así como una obstrucción parcial de los mismos. Estas alteraciones se reflejan en la disminución de la intensidad de los picos, además de posibles cambios en la periodicidad de la estructura debido a la adición de Zr y el compuesto de fósforo y wolframio, lo que posiblemente resultaría una transferencia de masa deficiente durante la reacción y una baja actividad catalítica [31, 34, 40].

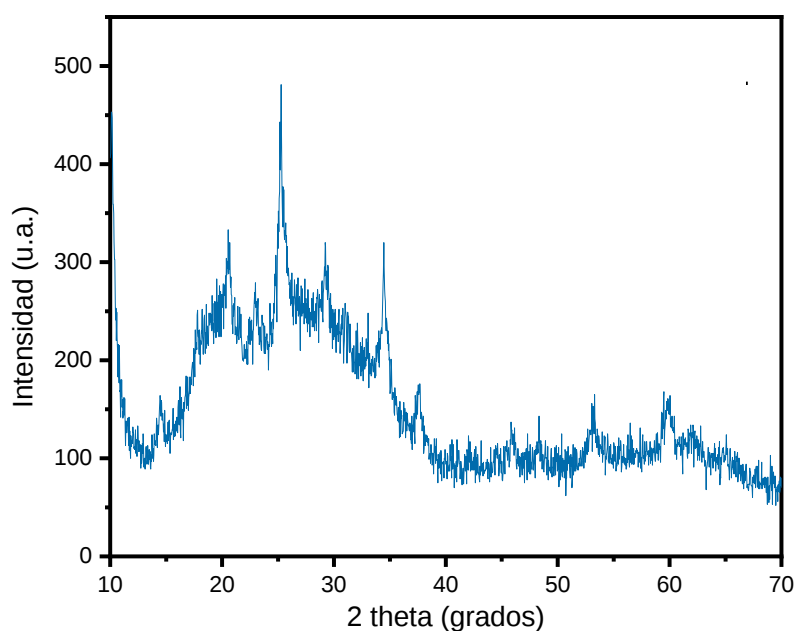


Figura 4.12. Difractograma a ángulo alto de la muestra impregnada "10%ZrS₁".

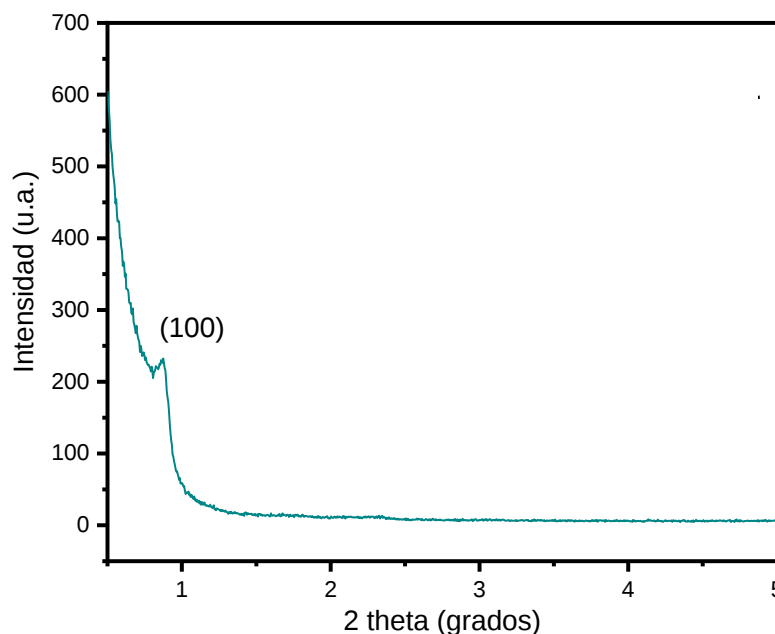


Figura 4.13. Difractograma a ángulo bajo de la muestra impregnada "10%ZrS1".

El difractograma de rayos X del material "20%ZrS₁" representado en Figura 4.14 muestra múltiples picos bien definidos, lo que indica una alta cristalinidad del compuesto. Los picos observados en ángulo alto, especialmente en las regiones entre 10 y 70° en 2θ, sugieren la presencia de una fase cristalina atribuida al H₃PW₁₂O₄₀ en la estructura del SBA-15. La intensidad de los picos en comparación con las muestras con menor carga de H₃PW₁₂O₄₀ sugiere un aumento en la cantidad de fase activa cristalina en la matriz mesoporosa SBA-15, mientras que la conservación de la estructura indica una adecuada dispersión del ácido ^[31].

En el patrón de difracción a bajo ángulo del catalizador 20%ZrS₁ mostrado en la Figura 4.15, no se observan picos característicos del material mesoporoso SBA-15, tales como las reflexiones (100), (110) y (200). En su lugar, el difractograma muestra únicamente un descenso continuo de la intensidad sin señales definidas, lo cual indica la pérdida del ordenamiento hexagonal de los poros. Este comportamiento se asocia tanto a la incorporación de zirconio como a la impregnación con 20% de heteropoliácido, factores que tienden a disminuir la periodicidad estructural. La carga excesiva de H₃PW₁₂O₄₀ aglomera y bloquea los canales de la

estructura mesoporosa, lo que resultaría una transferencia de masa deficiente durante la reacción y una baja actividad catalítica ^[34].

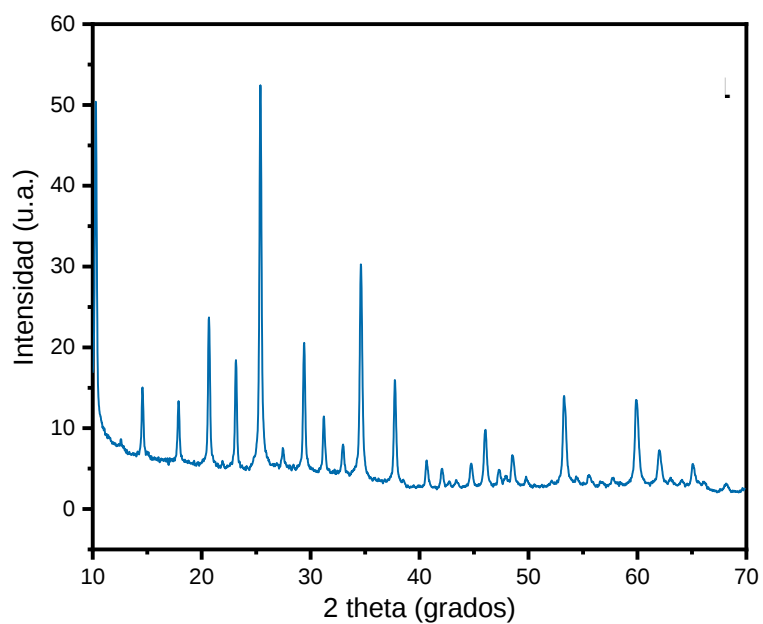


Figura 4.14. Difractograma a ángulo alto de la muestra "20%ZrS₁".

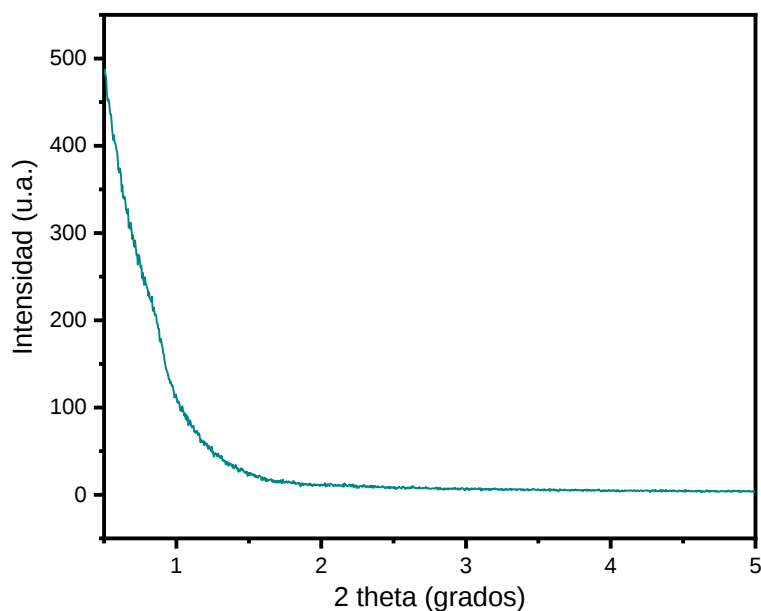


Figura 4.15. Difractograma a ángulo bajo de la muestra "20%ZrS₁".

4.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se estudió la estructura superficial del material obteniendo una imagen de alta resolución de la muestra "ZrS₁", la cual revela una estructura altamente ordenada, característica del material mesoporoso SBA-15 modificado con zirconio ^[34]. En la Figura 4.16 correspondiente a la magnificación de 50 nm, se observa un arreglo uniforme de canales paralelos y en la Figura 4.17 correspondiente a la magnificación de 200 nm se logran observar en la parte inferior derecha, poros hexagonales típicos de materiales mesoporosos tipo SBA-15.

La incorporación de Zr no altera significativamente la organización mesoporosa evidenciada por la preservación de la disposición regular de los canales. Asimismo, no se detectan partículas de óxido de zirconio segregadas, lo que sugiere una dispersión homogénea del zirconio en la matriz silíceo. Este comportamiento es favorable para aplicaciones catalíticas, ya que garantiza un acceso eficiente a los sitios activos sin obstruir los canales mesoporosos ^[31, 34, 37, 38, 41].

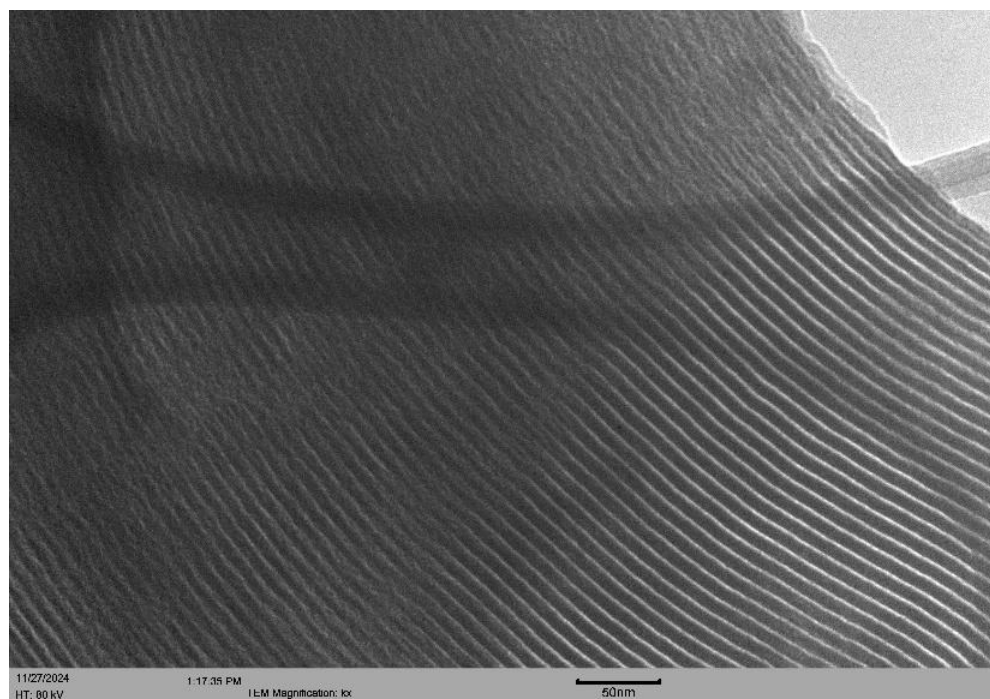


Figura 4.16. Micrografía TEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación de 50 nm.

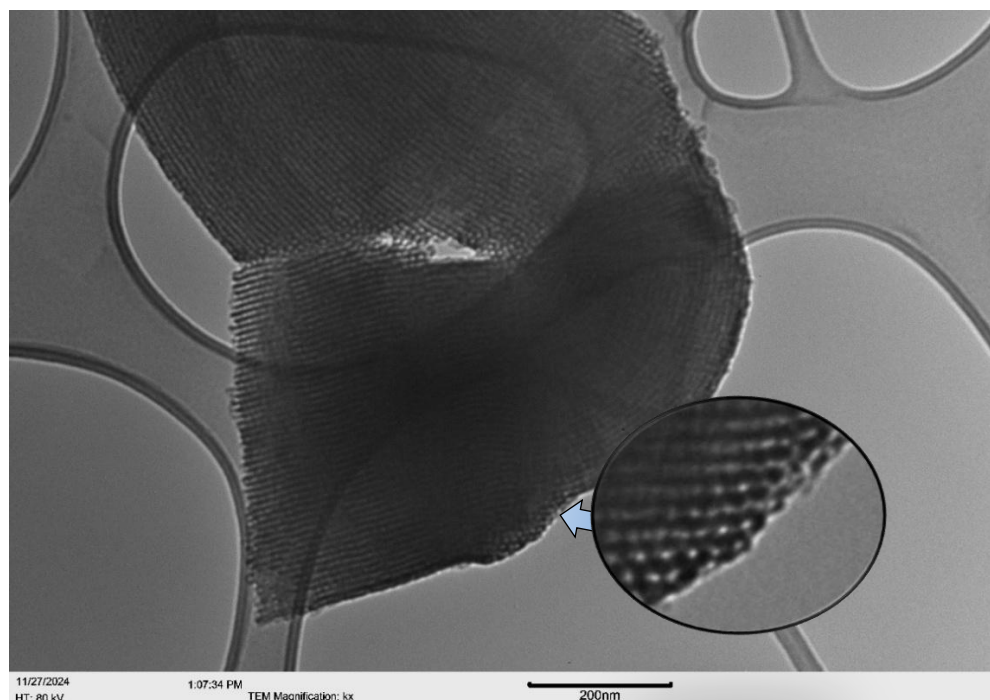


Figura 4.17. Micrografía TEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación de 200 nm.

4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización morfológica y elemental de los materiales se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Las micrografías (SEM) obtenidas, con magnificación x2,000 y una barra de escala de 10 μm , muestran diferencias significativas entre los materiales analizados, mientras que los espectros EDS confirman la presencia de los elementos característicos de las muestras sintetizadas.

La Figura 4.18 que corresponde a la micrografía de la muestra “SP”, se puede observar una morfología compuesta por partículas con forma irregular y aparentemente aglomeradas, típicas del SBA-15, donde se preservan las características estructurales del material mesoporoso [30, 31, 34].

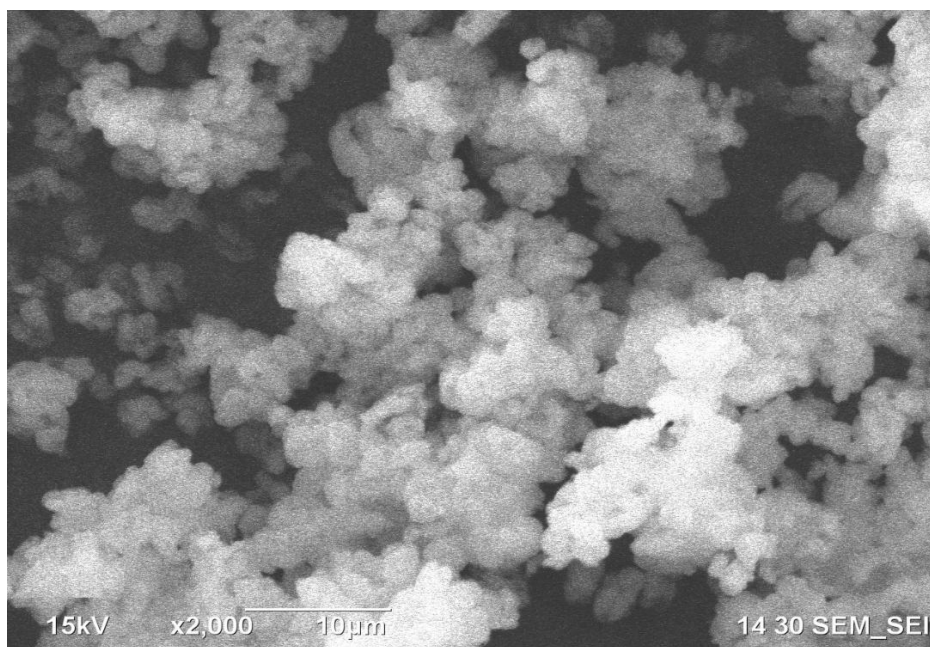


Figura 4.18. Micrografía SEM de la muestra "SP" con magnificación x2000.

El análisis (EDS) correspondiente a la micrografía (SEM) del material “SP” mostrado en la Figura 4.19, indica que la muestra está compuesta principalmente por silicio y oxígeno. En el espectro se observa un pico intenso alrededor de 1.74 keV, característico de la señal del silicio (Si), así como un pico de menor intensidad cercano a 0.52 keV asociado al oxígeno [30, 31].

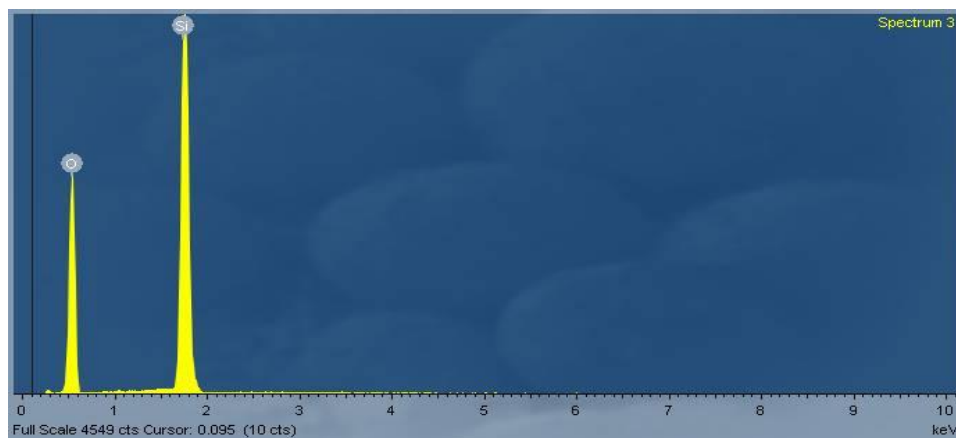


Figura 4.19. Espectro EDS de la muestra "SP".

La muestra “ZrS₁” mostrada en la Figura 4.20, se aprecia que la incorporación de Zr provoca cambios notorios en la morfología evidenciándose estructuras más definidas y con una disposición tipo fibrilar o en forma de varillas. Esto sugiere que la adición de Zr ha modificado la organización del material, lo que podría influir en sus propiedades texturales y catalíticas [30, 34].

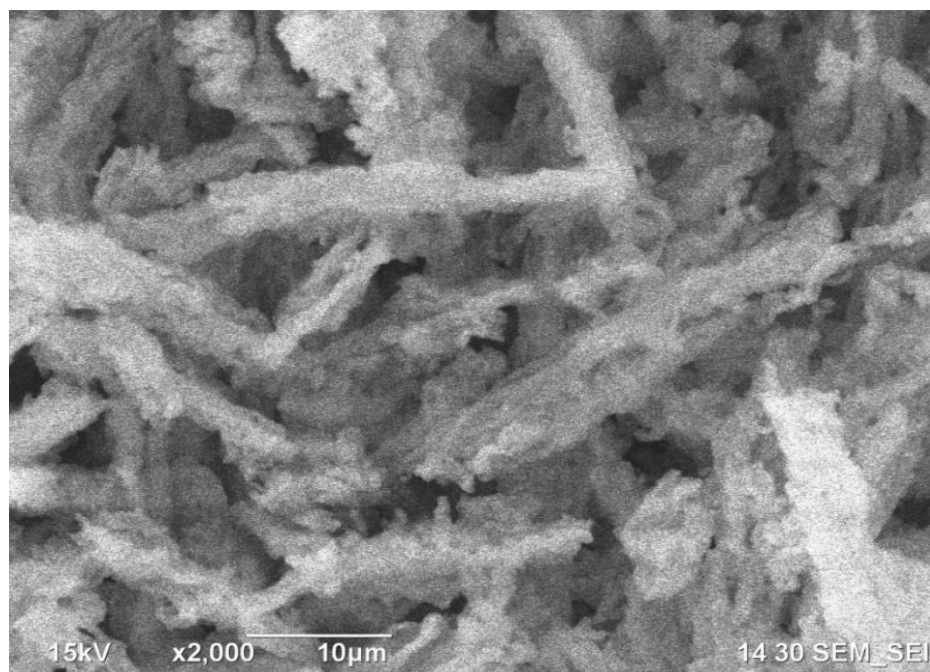


Figura 4.20. Micrografía SEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación x2000.

El espectro EDS mostrado en la Figura 4.21, confirma la presencia de los elementos esperados en la muestra "ZrS₁" destacándose los picos correspondientes al Zirconio lo que valida la incorporación exitosa del metal en la matriz del SBS-15.

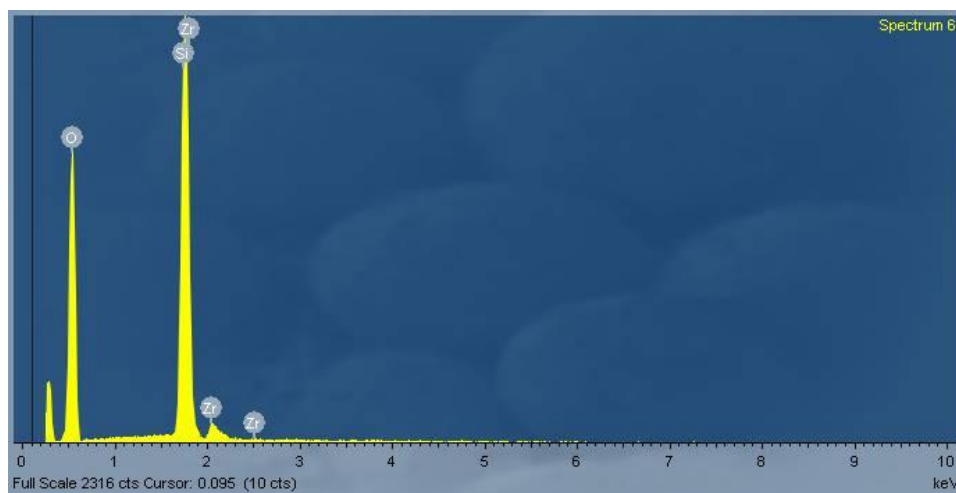


Figura 4.21. Espectro EDS de la muestra "ZrS₁".

En las micrografías de los materiales impregnados al 10 y 20% de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ se aprecian diferencias en la morfología a medida que aumenta el contenido del ácido. En la Figura 4.22 correspondiente a la muestra “10% ZrS_1 ”, se observan estructuras de distintos tamaños y formas tubulares, con aglomeraciones de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en distintas zonas. En cambio, la muestra “20% ZrS_1 ” apreciada en la Figura 4.23, presenta una morfología más aglomerada con partículas de mayor tamaño y una superficie menos uniforme, lo que sugiere una mayor acumulación del ácido fosfotúngstico ^[31,34].

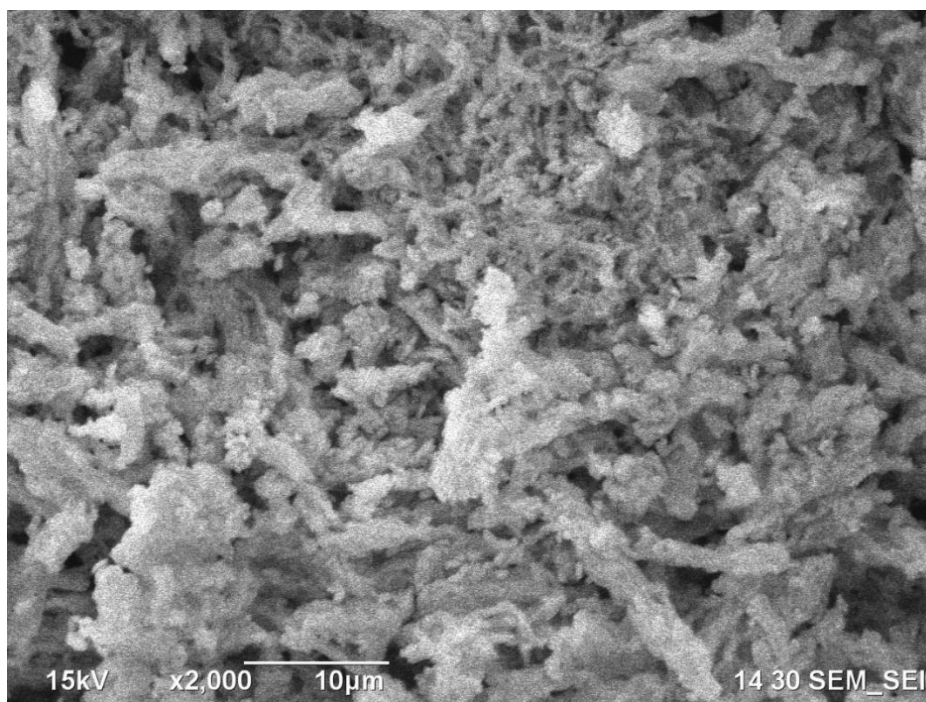


Figura 4.22. Micrografía SEM de la muestra "10% ZrS_1 " con magnificación x2000.

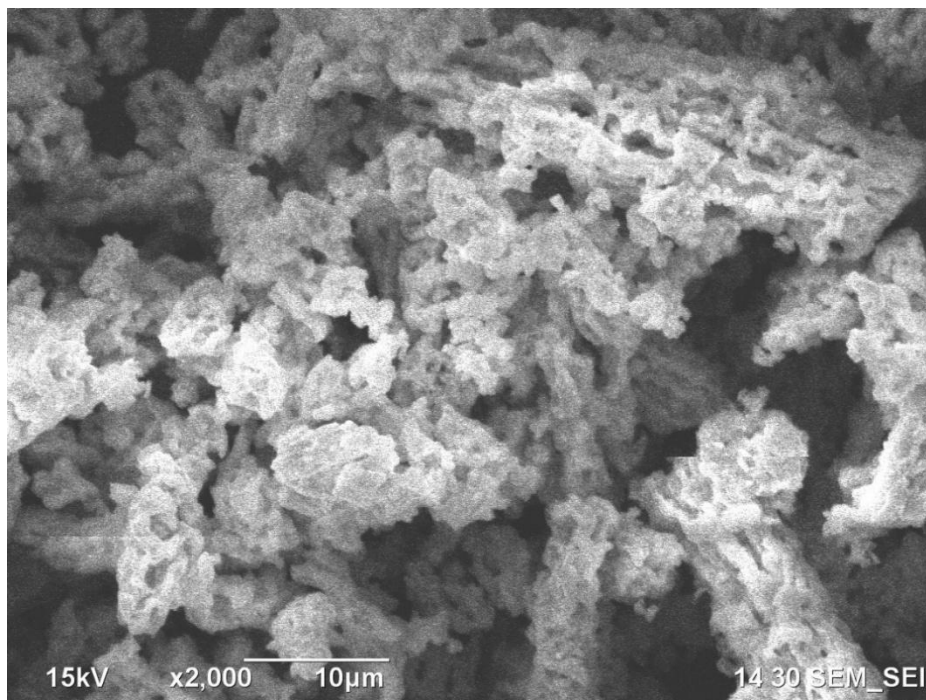


Figura 4.23. Micrografía SEM de la muestra "20%ZrS₁" con magnificación x2000.

Los espectros EDS de los materiales impregnados con el 10% y 20 % de HPA se muestran en las Figuras 4.24 y 4.25. Estos estudios confirman la presencia de Zr, W y P; evidenciando la impregnación exitosa del heteropoliácido en ambos materiales. Estos resultados sugieren que el aumento de carga de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ no solo impacta en la morfología, sino que también puede influir en las propiedades superficiales y catalíticas del material ^[31,34].

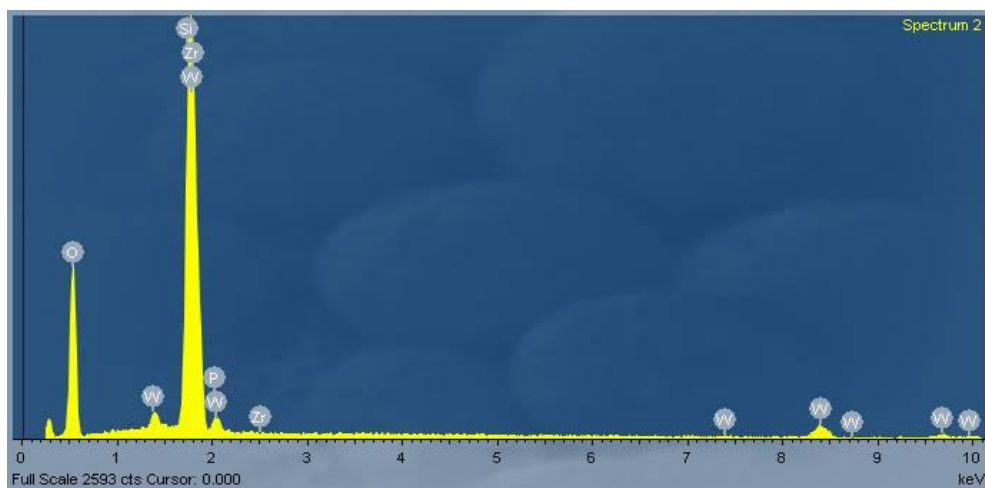


Figura 4.24. Espectro EDS de la muestra "10%ZrS₁".

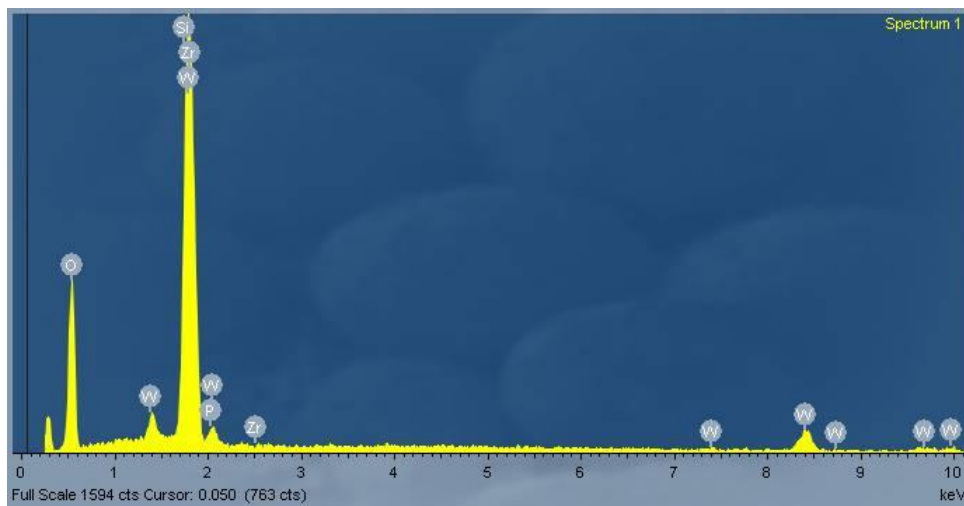


Figura 4.25. Espectro EDS de la muestra "20%ZrS₁".

Adicionalmente, se efectuó un análisis TEM en un segundo microscopio localizado en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el cual ofrece mayor resolución espacial y permite la observación detallada de características morfológicas y estructurales del material, a magnificaciones comprendidas entre 500x y 20,000x como se muestran en las Figuras 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29. Este estudio complementario se aplicó solo al soporte modificado con Zr identificado con clave "ZrS₁" donde se pudo observar un material formado por agregados de partículas alargadas y de morfología irregular. Esta estructura sugiere una textura porosa

consistente con los resultados texturales obtenidos ^[30,34]. En el Anexo C se presenta información complementaria.

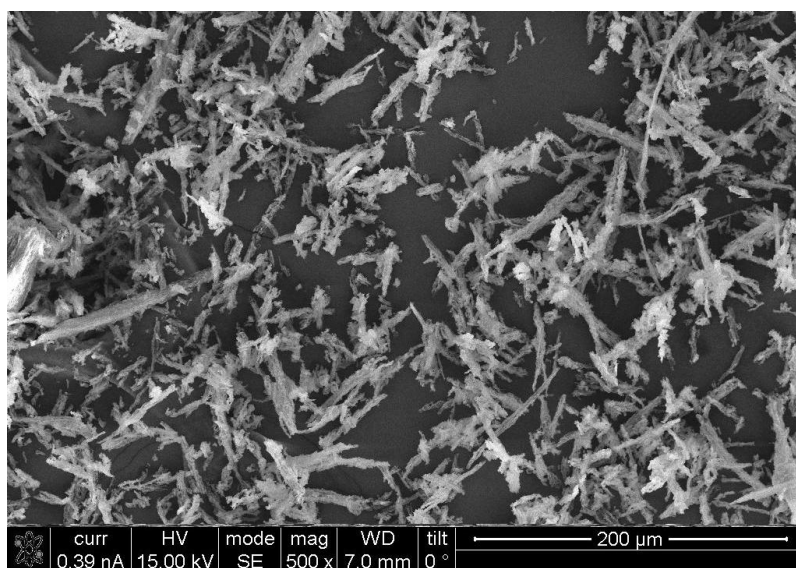


Figura 4.26. Micrografía SEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación x500 obtenida en el IMP.

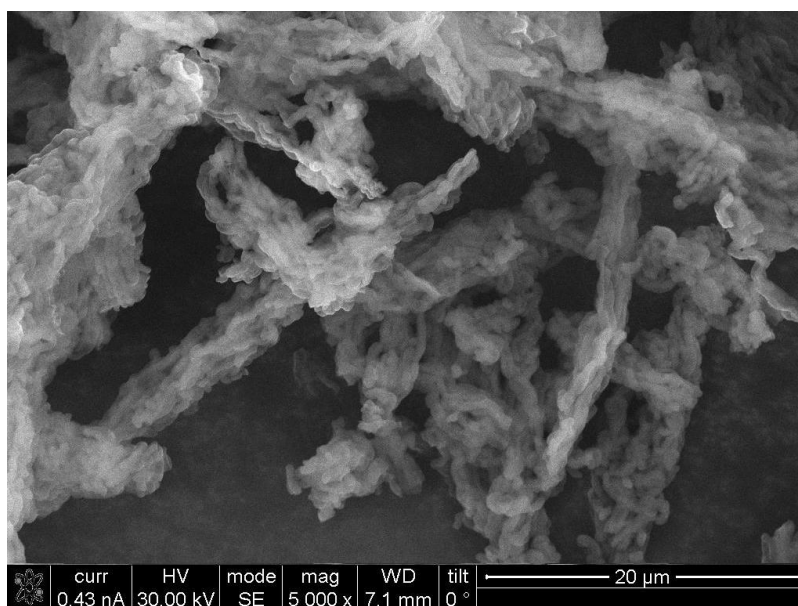


Figura 4.27. Micrografía SEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación x5,000 obtenida en el IMP.

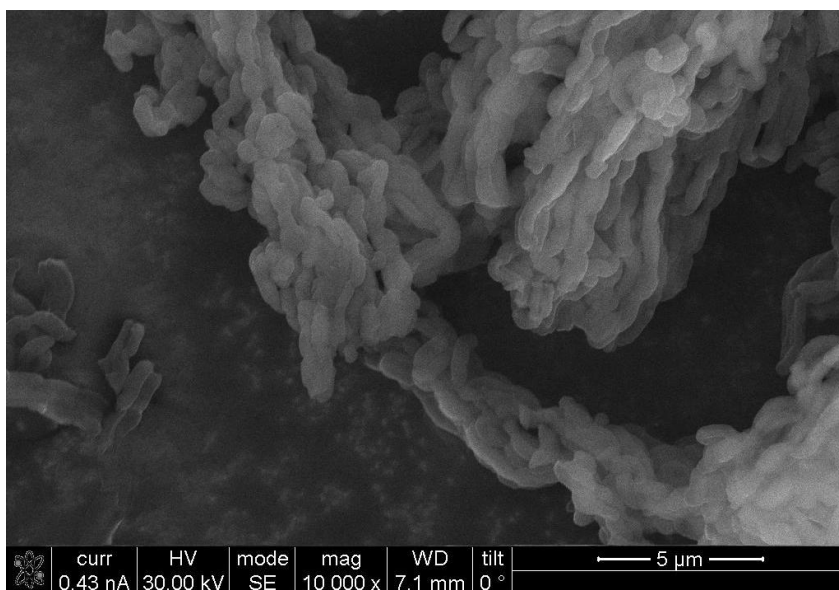


Figura 4.28. Micrografía SEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación x10,000 obtenida en el IMP.

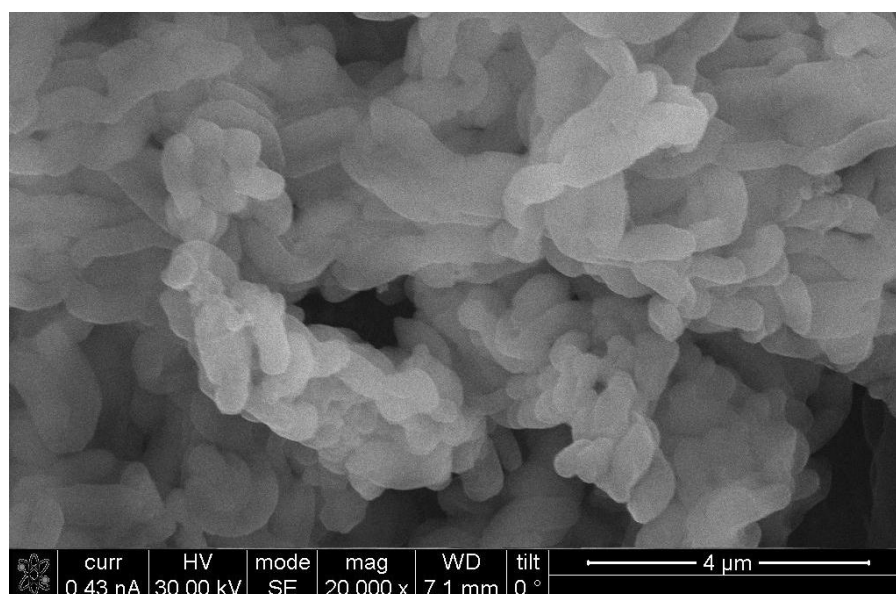


Figura 4.29. Micrografía SEM de la muestra "ZrS₁" con magnificación x20,000 obtenida en el IMP.

4.1.6. Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes se evaluaron mediante fisisorción de N₂. Los resultados arrojados por el equipo se muestran en la Tabla 4.2. Las áreas específicas de los primeros 4 soportes son altas que es lo que se esperaba obtener de acuerdo con su método de preparación. También se observa una gran disminución en el área superficial y en el volumen total de poro de los 2 soportes que se encuentran impregnados por el heteropoliácido, pero a su vez el diámetro de poro que presentan es mayor que los demás.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores.

Clave	Área superficial As (m ² /g)	Volumen total de poro Vp (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro DP (Å)
SP	745	0.8952	48
Zr-S1	655	0.8783	54
10% Zr-S ₁	104	0.1705	66
20%ZrS ₁	33	0.046	57

Se llevaron a cabo análisis de las características texturales de los soportes mediante una técnica específica de adsorción-desorción de N₂. En la Figura 4.30, se presenta la isoterma de adsorción para el soporte “SP”, presenta una isoterma de tipo IV, característica los materiales mesoporosos de sílice. Además, se identifica una histéresis tipo H1, lo que sugiere que el soporte cuenta con poros de forma y tamaño homogéneos y en la en la Figura 4.31, se exhibe la distribución del diámetro de poro del soporte “SP”. Se destaca una distribución con un diámetro promedio de poro de 48 Å. Según la clasificación de la IUPAC, este valor confirma que el material es mesoporoso, ya que el diámetro obtenido se encuentra dentro del rango de 20 a 500 Å [30, 36].

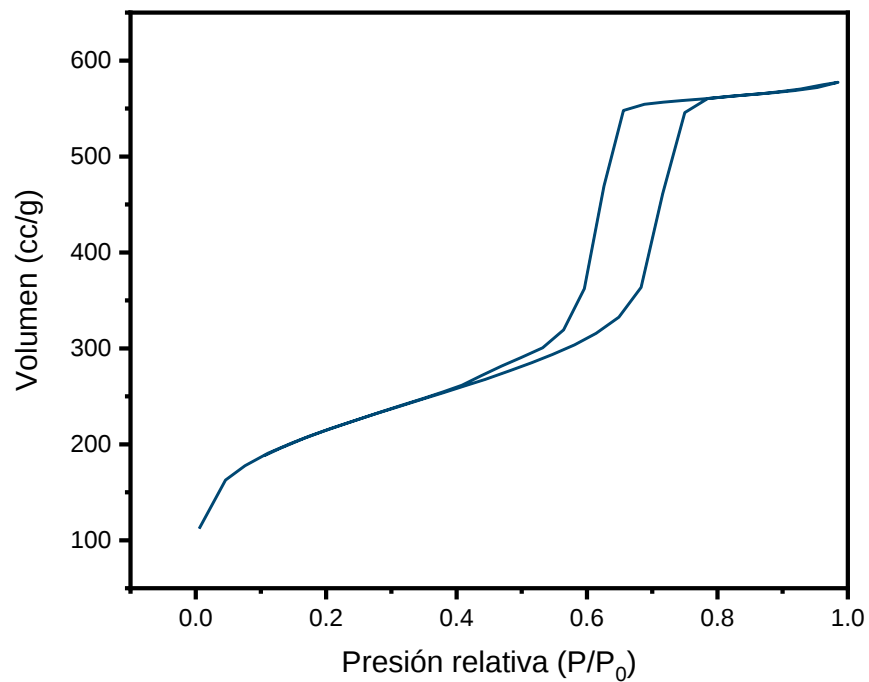


Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de la muestra "SP".

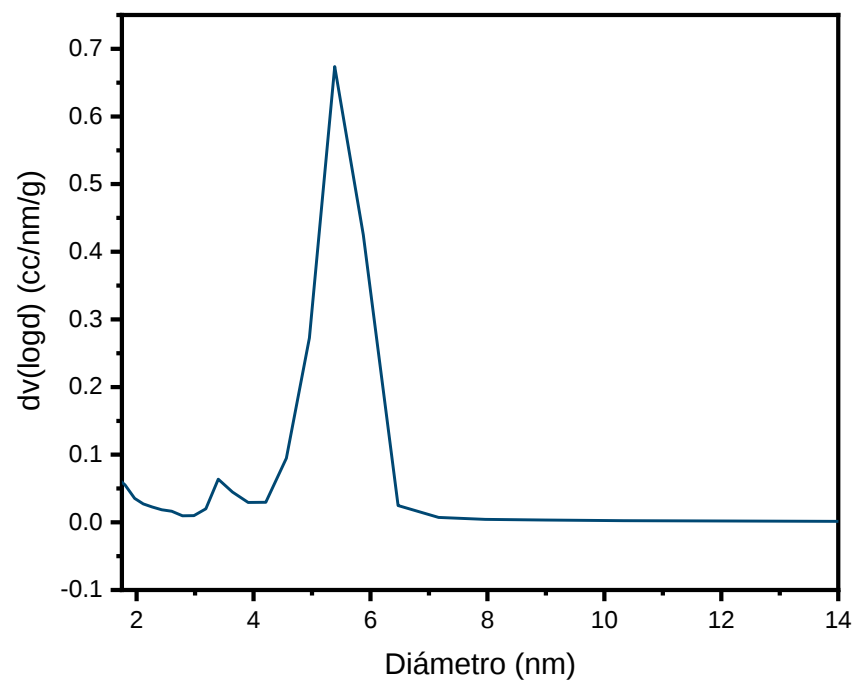


Figura 4.31. Distribución de tamaño de poro de la muestra "SP".

Por otro lado, La figura 4.32 exhibe la isoterma de adsorción-desorción del soporte “ZrS₁” reflejando un perfil tipo IV con una histéresis del tipo H1, rasgo característico de los materiales mesoporosos con canales uniformes y paredes bien definidas. La distribución de diámetro de poro mostrada en la Figura 4.33, revela un patrón monomodal con diámetro de 54 Å, lo que confirma la naturaleza mesoporosa del material, enfatizando su estructura porosa con tamaño de poro significativos [30, 36].

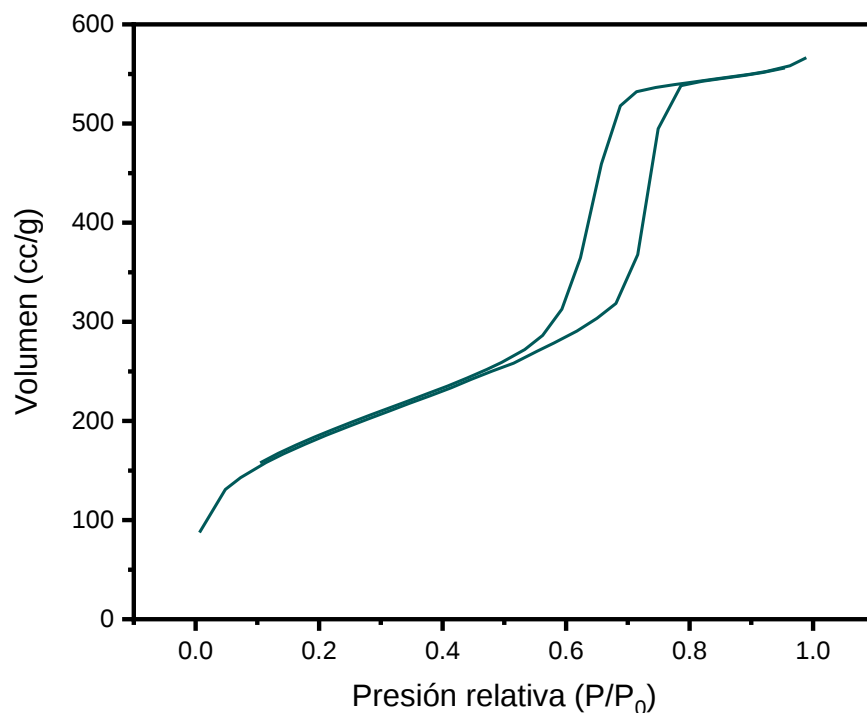


Figura 4.32. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra “ZrS₁”.

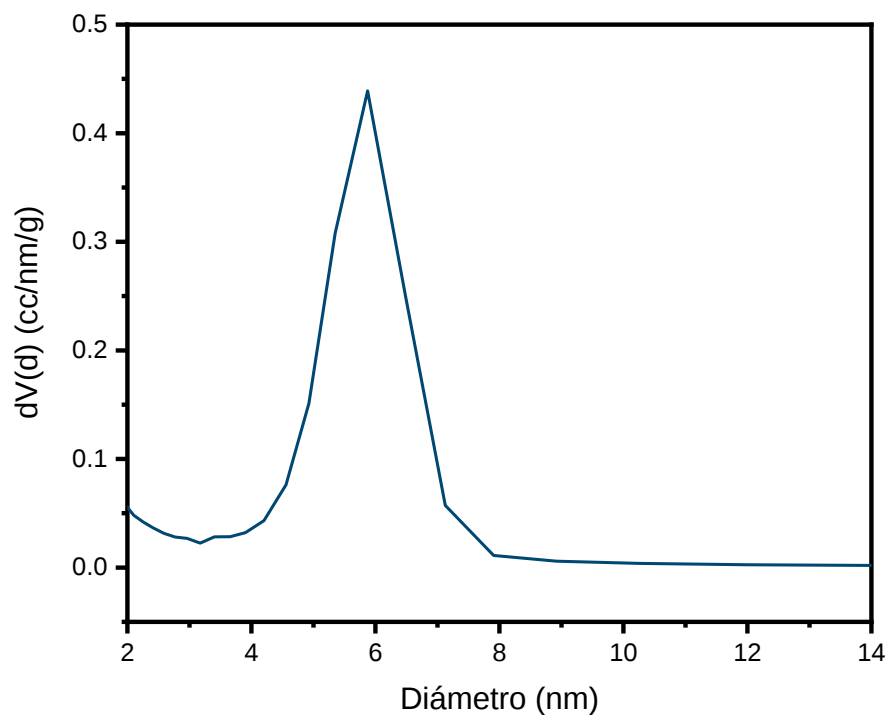


Figura 4.33. Distribución del diámetro de poro de la muestra "ZrS₁".

La Figura 4.34 muestra el material impregnado con el 10% de H₃PW₁₂O₄₀ en la matriz de Zr-SBA-15 "10%ZrS₁" el cual exhibe una isoterma de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos del tipo IV con una histéresis de tipo H1 que suele asociarse a estructuras con poros cilíndricos y paredes uniformes ^[30, 36]. Por su parte la Figura 4.35 presenta la distribución del diámetro de poro, la cual revela un perfil monomodal con un diámetro de 66Å, confirmando así la naturaleza mesoporosa del material ^[34, 37, 38].

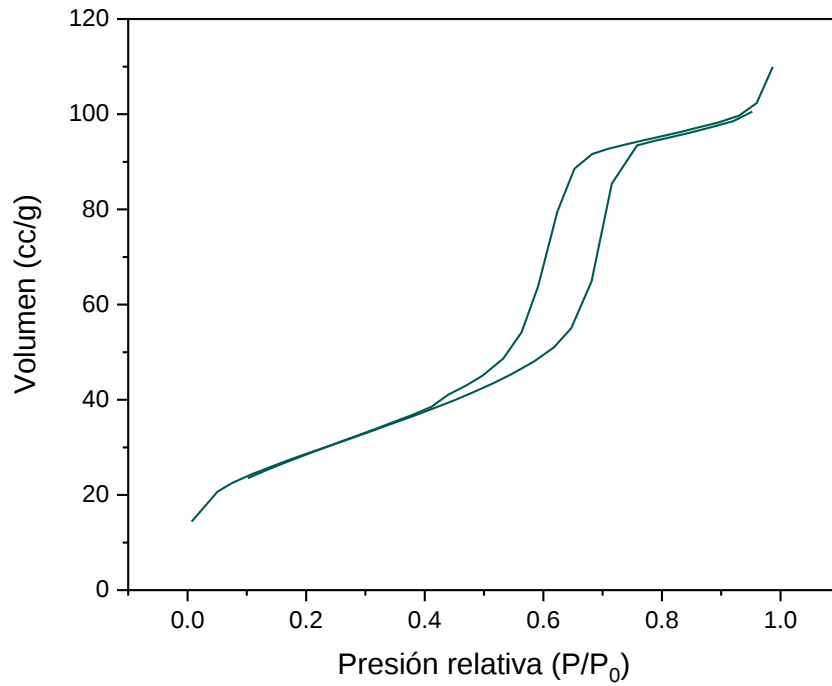


Figura 4. 34. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra "10%ZrS₁".

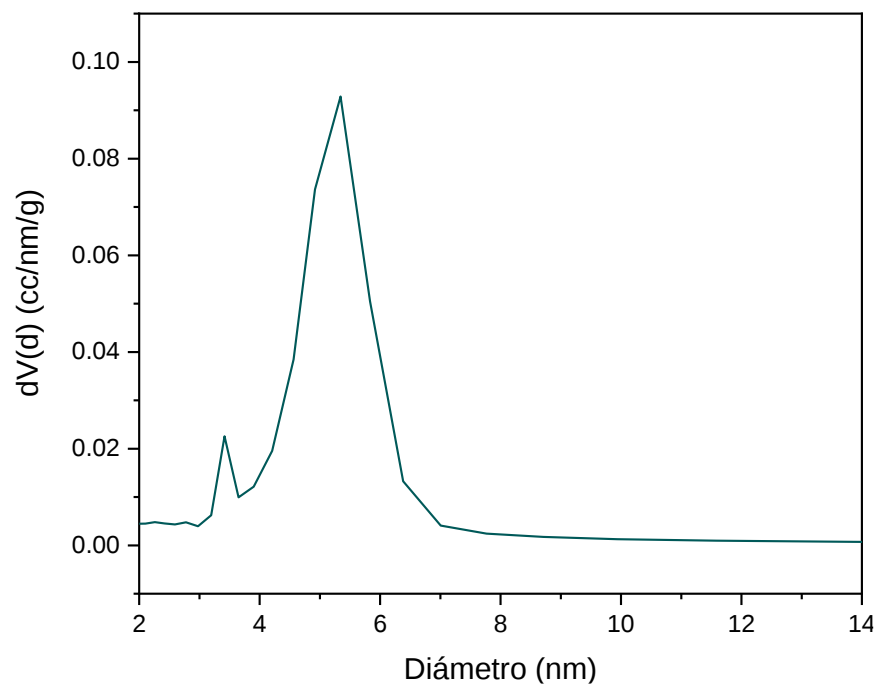


Figura 4. 35. Distribución del diámetro de poro de la muestra "10%ZrS₁".

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 para el material impregnado al 20% de $H_3PW_{12}O_{40}$ en la matriz de SBA-15 modificada con Zr “20%ZrS₁” que se observa en la Figura 4.36, presenta una isoterma tipo IV con un bucle de histéresis H₁ o H₂ característico de materiales mesoporosos [30, 36]. La forma de la isoterma sugiere que la estructura mesoporosa se mantiene estable tras la impregnación del ácido, aunque se confirma que existe una ligera reducción en el volumen de poro debido a la incorporación del heteropoliácido en las paredes de los poros.

Finalmente, en la Figura 4.37 se muestra la distribución del diámetro de poro calculada mediante el método BJH, donde se observa un pico principal alrededor de 4 a 6 nm, el cual es típico de la matriz SBA-15, lo que confirma la presencia de mesoporos bien definidos. También se puede apreciar la ligera disminución del diámetro promedio y la aparición de una cola hacia diámetros mayores que pueden atribuirse a la deposición parcial del $H_3PW_{12}O_{40}$ dentro de los poros, reduciendo el tamaño efectivo y generando cierta heterogeneidad estructural [34, 37, 38].

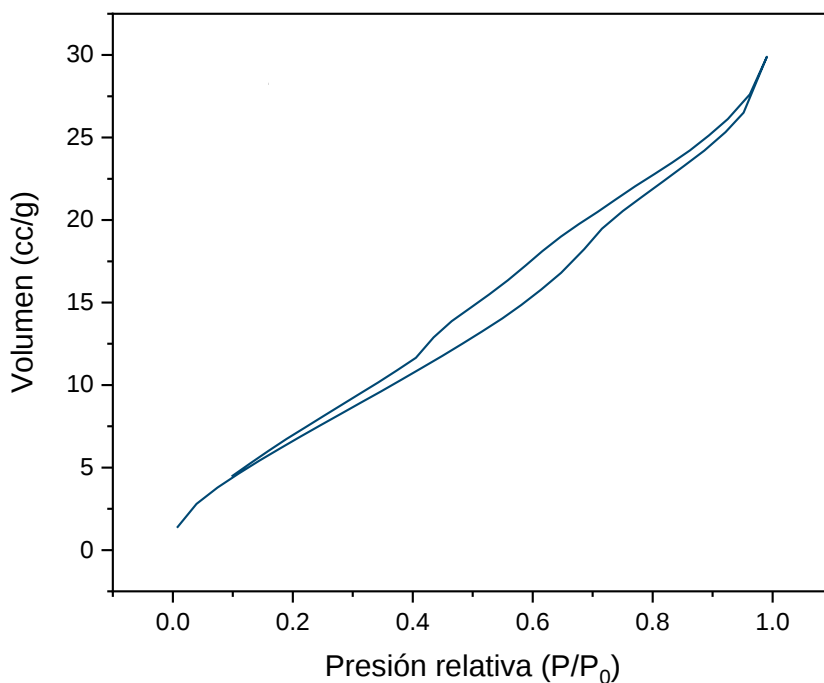


Figura 4. 36. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra "20%ZrS₁".

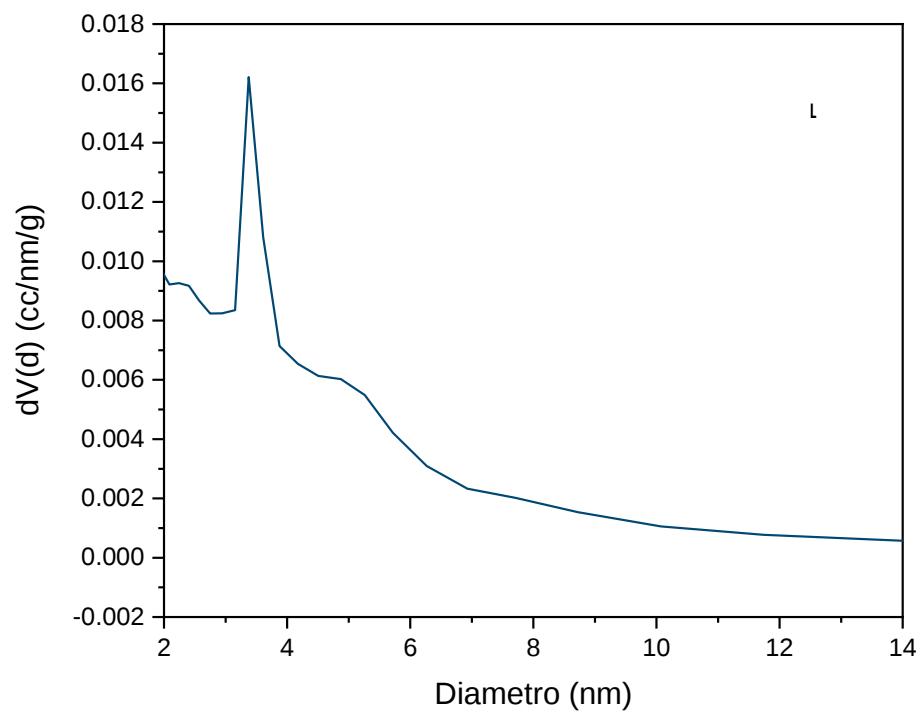


Figura 4. 37. Distribución del diámetro de poro de la muestra "20%ZrS₁".

En el Anexo D se encuentra información complementaria acerca de los isothermas de adsorción-desorción y ciclos de histéresis.

4.1.7. Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

La evaluación de la acidez superficial de los catalizadores se llevó a cabo mediante el análisis TPD-NH₃, con el objetivo de identificar la fuerza y la distribución de los sitios ácidos presentes en los materiales sintetizados. En la Figura 4.38, se encuentran los termogramas obtenidos de este análisis; en los cuales se distinguen regiones características asociadas a sitios ácidos débiles (100-300°C), sitios ácidos moderados (300-500°C) y sitios ácidos fuertes (por encima de 500°C). La posición de los picos de desorción permite clasificar la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el área integrada bajo cada señal se relaciona con su cantidad relativa ^[42].

El material ZrS₁, que corresponde a la sílice mesoporosa modificada únicamente con zirconio, presenta un pico dominante en la región de 300-500°C. Esto indica una elevada proporción de sitios ácidos moderados. Aunque también se detecta la presencia de sitios ácidos fuertes a temperaturas superiores a los 500°C, su contribución no altera la naturaleza predominante del material. Los valores cuantitativos del material ZrS₁ reportados en la Tabla 4.3 de (57.43 mmol/g) para sitios ácidos moderados y la presencia de sitios fuertes (61.70 mmol/g), refleja la distribución de la cantidad de sitios ácidos en cada intervalo de temperatura, y respaldan la interpretación derivada del termograma de la figura 4.38. El valor total de acidez (128.1 mmol/g) y la densidad superficial (196.94 μmol/m²) reflejan un material con acidez moderada, coherente con un soporte modificado con zirconio ^[31, 36, 42].

Tabla 4.3. Propiedades de acidez superficial obtenidas por TPD-NH₃.

Material	Número de sitios ácidos (mmol /g)				Densidad (μmol/m ²)
	Débiles (200-300) °C	Moderados (300-400) °C	Fuertes (400-550) °C	Total	
ZrS ₁	8.97	57.43	61.70	128.1	196.94
10%ZrS ₁	19.73	16.66	35.22	71.61	697.47
20%ZrS ₁	104.63	102.36	347.38	554.37	16880.26

En el caso de la muestra 10%ZrS₁, la incorporación de 10% de H₃PW₁₂O₄₀ modifica el perfil ácido. El material muestra un aumento en los sitios débiles (19.73 mmol/g) y una reducción en los sitios fuertes (35.22 mmol/g) con respecto a ZrS₁. Esto sugiere que una impregnación baja del heteropoliácido no genera suficientes centros Brönsted fuertes, sino que altera la distribución hacia sitios débiles. El total de acidez (71.61 mmol/g) es menor que el del ZrS₁, pero la densidad superficial aumenta a 697.47 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, lo que indica que, aunque la cantidad total disminuye, los sitios se distribuyen más finamente sobre la superficie disponible del material.

Finalmente, el material 20% ZrS₁, muestra un incremento drástico en la acidez total, alcanzando 554.37 mmol/g, valor significativamente mayor que el de las otras muestras. De acuerdo con la Tabla 4.3, esta muestra posee 104.63 mmol/g de sitios ácidos fuertes. Este comportamiento coincide con la presencia de dos picos de alta temperatura en el termograma (500-600 °C y 750-850°C), característicos del heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀. La densidad superficial, que asciende a 16880.26 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, confirma una saturación significativa de la superficie del Zr-SBA-15 con sitios ácidos altamente fuertes. La tendencia observada en los resultados, muestra un gran incremento en acidez total y en la proporción de sitios fuertes conforme aumenta la carga del heteropoliácido lo cual confirma que la impregnación con H₃PW₁₂O₄₀ es el principal factor responsable de generar sitios Brönsted fuertes en el material. En contraste, la muestra ZrS₁ muestra preferencia por sitios moderados, mientras que la carga baja del heteropoliácido en 10%, no es suficiente para desarrollar acidez fuertemente activa. Sin embargo, el material impregnado con el 20% de H₃PW₁₂O₄₀ presenta la mayor acidez total y la mayor proporción de sitios ácidos fuertes, lo cual lo posiciona como el candidato más activo para procesos catalíticos que requieren sitios Brönsted altamente fuertes, como el hidrotratamiento ^[31, 36, 42].

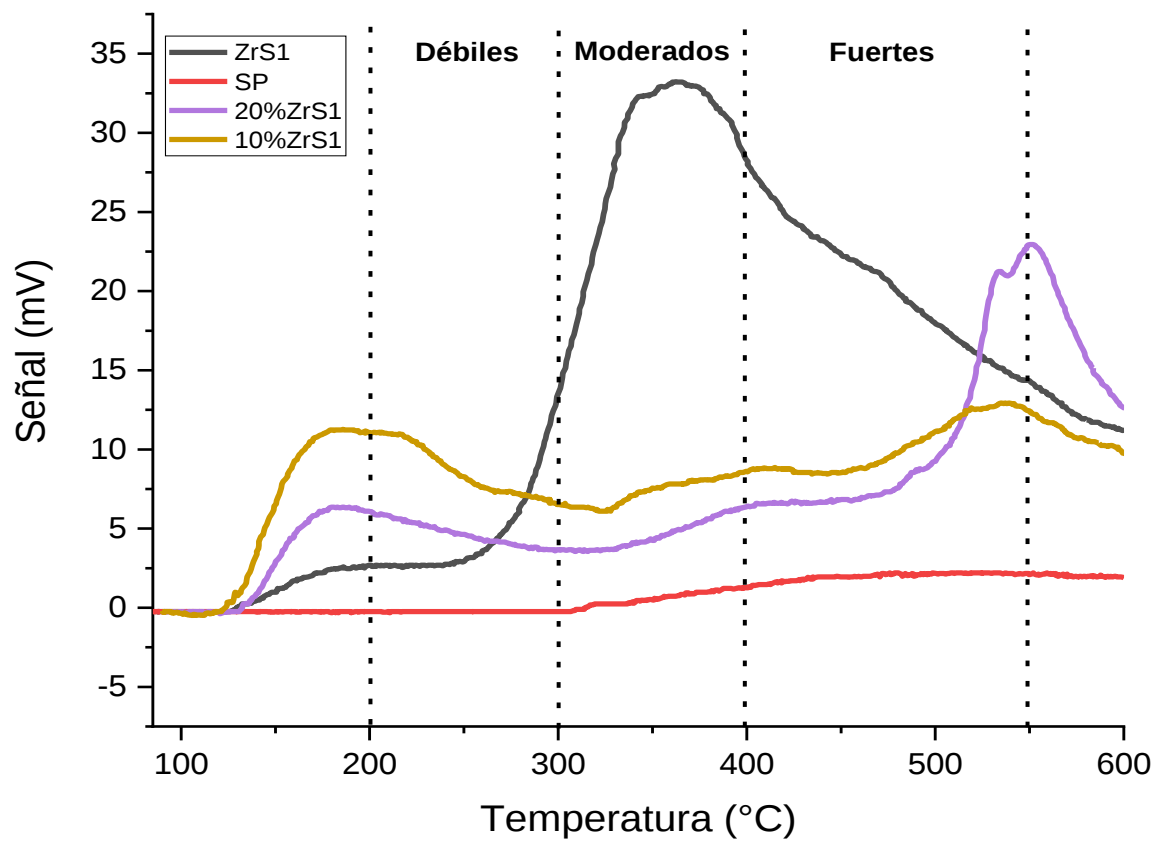


Figura 4.38. Termograma de desorción de NH_3 y distribución de sitios ácidos.

Conclusiones

La síntesis de los materiales SBA-15 modificados con zirconio en una relación molar Si/Zr= 0.06 se llevó a cabo de manera satisfactoria, al igual que la impregnación del heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Si bien la incorporación del Zr redujo el área específica del soporte, al impregnar el material con el ácido el efecto se intensificó, los análisis estructurales confirmaron que la organización mesoporosa típica del SBA-15 se mantuvo estable a lo largo de las modificaciones.

Los resultados obtenidos mediante Dispersión de Luz Dinámica (DLS) aportaron información complementaria sobre la distribución de tamaños de partícula en los materiales. El soporte SBA-15 (SP) presentó una distribución estrecha entre 55 y 65 nm, con predominancia alrededor de 60 nm, lo cual es característico de materiales mesoporosos con buena uniformidad. En el caso del material ZrS_1 , se observó un rango de tamaños mucho menor entre 0.5 y 0.8 nm, indicando la presencia de partículas muy pequeñas y uniformes, coherentes con la incorporación de Zr en la red del SBA-15 sin generar aglomerados. Para la muestra impregnada con 20% del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (20% ZrS_1), la distribución se centró entre 45 y 55 nm, lo que indica que la impregnación favoreció una dispersión homogénea del ácido, sin formación de partículas de gran tamaño, condición favorable para mantener la accesibilidad y exposición de los sitios activos.

La espectroscopia FTIR también confirmó de manera consistente la identidad y estabilidad química de los materiales. En el soporte SP se identificaron las bandas características de la matriz de sílice (Si-O-Si y Si-OH), mientras que en ZrS_1 aparecieron bandas asociadas a enlaces Si-O-Zr, evidenciando la incorporación efectiva de zirconio en la estructura. En las muestras impregnadas (10% ZrS_1 y 20% ZrS_1) se observaron, además las bandas de la sílice, señales atribuibles a los enlaces P=O, W=O y W-O-W del heteropoliácido, confirmando su presencia y correcta incorporación dentro del soporte sin afectar la estructura mesoporosa.

Los Difractogramas de Rayos X mostraron picos amplios característicos de materiales amorfos, lo que indica una adecuada dispersión del zirconio en la matriz de sílice sin formación

de fases cristalinas definidas. Con el incremento del contenido de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ surgieron señales adicionales asociadas al heteropoliácido, conservándose la estructura mesoporosa del soporte.

Los análisis texturales mediante adsorción-desorción de N_2 , que exhibieron histéresis tipo H1 y una distribución monomodal del tamaño de poro, reforzando la estabilidad de la red mesoporosa. Estas características son fundamentales para fines catalíticos, ya que favorecen la accesibilidad a los sitios activos y una adecuada difusión de reactivos.

El análisis TEM permitió observar con gran detalle la morfología interna del material y la organización de su estructura mesoporosa. Mediante esta técnica fue posible identificar el ordenamiento de los poros característicos del SBA-15, así como evaluar si este arreglo se mantuvo después de la incorporación del metal y del heteropoliácido.

Los análisis SEM corroboraron que la morfología general del SBA-15 no presentó cambios relevantes después de las modificaciones, mientras que la micrografía TEM confirmó la presencia de canales paralelos bien definidos incluso tras la incorporación de Zr, evidenciando una estructura interna altamente ordenada. Además, las micrografías realizadas por el IMP de la muestra “ZrS1” confirman que el material posee una estructura formada por agregados irregulares y una superficie altamente rugosa, lo que sugiere una porosidad significativa. Esta morfología favorece la accesibilidad superficial y coherente con el comportamiento textural determinado por fisisorción de N_2 .

El análisis TPD- NH_3 permitió cuantificar la acidez superficial de los materiales sintetizados y evidenció diferencias significativas entre las muestras modificadas con distintas cargas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mostró una disminución en la acidez total (71.61 mmol/g), lo cual sugiere que a bajas concentraciones el heteropoliácido puede bloquear parcialmente acceso a los sitios ácidos originales sin aportar de manera significativa nuevos sitios activos. Sin embargo, al incrementar la impregnación al 20%, la acidez total aumentó notablemente hasta 554.37 mmol/g, con un incremento marcado de sitios ácidos fuertes (347.38 mmol/g), evidenciando que a mayores concentraciones el ácido fosfotúngstico se incorpora eficientemente y contribuye de manera sustancial a la generación de sitios activos adicionales. Esto se refleja también en la

densidad de sitios ácidos por unidad de área, que aumento de 196.94 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ en ZrS_1 a 16,8880.26 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ en la muestra con 20% de impregnación. Estos resultados confirman que el contenido de heteropoliácido tiene un impacto determinante en la acidez total y en la distribución de la fuerza de los sitios ácidos, lo que convierte al material 20% ZrS_1 en el sistema con mayor potencial catalítico para reacciones que requieren acidez fuerte, como los procesos de hidrotratamiento y desoxigenación en la obtención de biocombustibles.

En conjunto, los resultados obtenidos por DLS, FTIR, DRX, Fisisorción de N_2 , TEM, SEM y TPD- NH_3 demuestran que los materiales sintetizados conservan su integridad estructural, presentan una adecuada dispersión de Zr y del heteropoliácido, y exhiben propiedades texturales y ácido-superficiales ideales para su aplicación en procesos de conversión de aceite de palma. Estas características posicionan al sistema Zr-SBA-15/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ como un catalizador prometedor para la producción de biocombustibles avanzados como el Green Diésel, aportando una alternativa renovable con potencial para integrarse en esquemas energéticos más sostenibles.

Referencias

- [1]. Douvartzides, S.L.; Charisiou, N.D.; Papageridis, K.N.; Goula, M.A. (2019). Green diesel: biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. *Energies* (12), 809. <https://doi.org/10.3390/en12050809>.
- [2]. Torrentes Espinoza, G. (2021). Retrospectiva y prospectiva del desarrollo de las generaciones de biocombustibles. (“Retrospectiva y Prospectiva del Desarrollo de las Generaciones de biocombustibles”) *Ciencia y Tecnología*, 53–63. <https://doi.org/10.18682/cyt.vi21.2593>.
- [3]. Di Vito Nolfi G, Gallucci K, Rossi L. (2021) Green diesel production by catalytic hydrodeoxygenation of vegetables oils. *Int j environ res public health*. 10;18 (24):13041. <https://doi.org/10.3390/ijerph182413041>.
- [4]. Muhammad Tariq, Saqib Ali, Nasir Khalid. (2012). “Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A Review”. *Elsevier-Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (16) 6303–6316. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>.
- [5]. Ramadhas, A.; Sakunthalai, S.; Chandrashekar, M. (2005). "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil". *Journal Fuel*. 84 (4), 335-340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.016>.
- [6]. Regina Célia Carvalho. (2016). "Modificación química superficial de carbones mesoporosos activados. aplicaciones en catálisis y adsorción". Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura. 17-18. Recuperado de: <https://dehesa.unex.es:8443/handle/10662/3965>.
- [7]. Zhao, D.Y. & Feng, Jianglin & Huo, Q. & Melosh, N. & Fredrickson, Glenn & Chmelka, Bradley & Stucky, Galen. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* (New York, N.Y.) 279, 548-52. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.

- [8]. Zienkiewicz-Strzałka, Malgorzata & Stanisław, Pikus & Deryło-Marczewska, Anna & Blachnio, Magdalena. (2015). Noble metal nanoparticles in mesoporous ordered silica systems. 10.13140/RG.2.2.33747.37921.
- [9]. Chen, L., Yang, W., He, X. et al. (2020). Una cómoda síntesis en un solo paso de ZrO mesoporoso2/SBA-15 y sus propiedades de adsorción de uranio. J Radioanal Nucl Chem 326, 1027–1037. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07372-6>.
- [10]. Hernandez, Juan & García-Alamilla, Ricardo & Sandoval-Robles, Guillermo & Melo-Banda, J.A. & García-Serrano, Luz. (2014). Effect of the addition of phosphotungstic acid on the thermal stability of zirconium oxide. DYNA. 81. 107-114. <https://doi.org/10.15446/dyna.v81n183.32929>.
- [11]. Sampurnam S., Muthamizh S., Dhanasekaran T., Latha D., Padmanaban A., Selvam P., Stephen A., Narayanan V. (2019). Synthesis and characterization of Keggin-type polyoxometalate/zirconia nanocomposites—Comparison of its photocatalytic activity towards various organic pollutants, J. Photo Chemistry, 370, 26-40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.031>.
- [12]. Carrao, M., & Gross, S. (2014). Hybrid materials based on the embedding of organically modified transition metaloxoclusters or polyoxometalates into polymers for functional applications: A Review. Materials, 7(5), 39.89. <https://doi.org/10.3390/ma7053956>.
- [13]. Rincón, N., & César, P. Fuentes convencionales y no convencionales de energía: estado actual y perspectivas. Ingeniería e investigación, 30 (3) (2010), 165-173. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=64316140016>.
- [14]. Salinas Callejas Edmar, Gasca Quezada Víctor. (2009). “Los biocombustibles”. El cotidiano 24 (157), 75-82. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/325/32512739009.pdf>
- [15]. Palani Vignesh,A., Arockiyasamy Remigious Pradeep Kumar, N. Shankar Ganesh,V.Jayaseelan, & Kumarasamy Sudhakar. (2021). Generación de biodiésel y diésel verde: una visión general. Oil & Gas Science and Technology-Revue d’IFP Energies nouvelles, 76, 6. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020088>.

- [16]. Naveenji Arun, Rajesh V. Sharma, Ajay K. Dalai. (2015). "Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalysts design and development". ("Palm oil hydrodeoxygenation into green diesel over NiO/NbOPO₄") Elsevier-Renewable and Sustainable Energy Reviews. 48, 240-255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>.
- [17]. Nitchakul Hongloi, Paweena Prapainainar, Chaiwat Prapainainar "Review of Green Diésel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts". Elsevier-Molecular Catalysis. 523 (2022)111-696. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>.
- [18]. R. M. Balan-Chan, I. Elizalde-Martínez. (2018). "Algunos aspectos de producción de Diésel verde a partir de materias primas de segunda generación y la tecnología del hidrotratamiento". ("Algunos aspectos de producción de diésel verde a partir de materias ...") Scielo- RIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica. 6 (31) Recuperado de: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S200797532018000100005&script=sci_arttext_plus.
- [19]. Díaz de León, J., & Zavala-Sánchez, L. (2017). Catálisis en Baja California. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología, 10 (18) 69-84. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.18.60055>.
- [20]. Guerrero Corona, C.E. (2023). Hidroconversión del aceite de *Elaeis guineensis* en green diésel mediante nanocatalizadores de α -Fe₂O₃, NiO Y NiFe₂O₄ (Tesis de maestría). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [21]. Sandoval-García, A.-M., Altamirano-Cárdenas, J.R., Aguilar-Ávila, J., & García-Muñiz, J.G. (2016). Caracterización química del aceite obtenido por métodos artesanales de tres variedades de *Elaeis guineensis* Jacq. Revista Fitotecnia Mexicana, 39 (3), 317-322.0. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/610/61046936017.pdf>.
- [22]. Rogelio Sotelo-Boyás, Fernando Trejo-Zárraga and Felipe de Jesús Hernández-Loyo. (2012). " Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels" Hydrogenation 8, 189-192. <https://doi.org/10.5772/48710>

- [23]. Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2013). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3 (1), 3–23. <https://doi.org/10.1002/wene.7810.1002/wene.78>.
- [24]. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B.F., Strucky G.D; (1998). “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrompores”, *Science* 279, 548-552. (Mesostructured Silica for Optical Functionality, Nanomachines, and Drug) <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [25]. Shih-yuan Chen, Ling-Yun Jang, Soofin Cheng. (2004). “Synthesis of Zr-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in a Self-generated Acidic Environment”, *Chemistry of Materials*, 21, 4174–4180. <https://doi.org/10.1021/cm049247b>.
- [26]. Rodríguez, P., Aguirre, F., Sosa, E., García, E., Villarroel, M., Uzcategui, Á., Del Castillo, H., Bastardo, E., & Imbert, F. (2009). Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo mcm-41 y sba-15 modificados con ácido tungstofosfórico. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(4),464-472. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371937615008>.
- [27]. Gómez Ruiz M, Melo Banda J. A, Ramos Gálvan C.E, López S.E, Silva R.R, Alamilla R.I, Domínguez J.M. (2010). " Alkylolation of Benzene with Propylene over $H_3PW_{12}O_{40}$ Supported on MCM-41 and -48 type Mesoporous Materials" *Advanced Materials Research* Vol. 132 192-204. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.132.192>.
- [28]. Sazo, V., López, C. M., Goldwasser, M. R., Feliu, J., & Pérez, P. (2012). Síntesis y caracterización de catalizadores hpw/alsba-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (3),1-10. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627687001>.
- [29]. Hernández Enríquez, J. M., García Alamilla, R., Páramo García, U., Rodrigo, R. S., & García Serrano, L. A. (2013). Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $ZrO_2-H_3PW_{12}O_{40}$. *Química Nova*, 36 (7), 937–941. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700003>.
- [30]. Balboa A. (2018). “Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo/Zr-SBA-15: efecto de la relación Zr/Si sobre las propiedades del SBA-15”. Tesis de maestría. Tecnológico

- Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México. Recuperado de: <http://200.188.131.162:8080/jspui/handle/123456789/366>.
- [31]. Millán, E.; Mota, N.; Guil-López, R.; Pawelec, B.; García Fierro, J.L.; Navarro, R.M. (2020). Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on bifunctional hybrid catalysts based on supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and Cu-ZnO (Al): effect of heteropolyacid loading on hybrid structure and catalytic activity. *Catalysts* (10), 1071. <https://doi.org/10.3390/catal10091071>.
- [32]. Sazo, V., López, C. M., Goldwasser, M. R., Feliu, J., & Pérez, P. (2012). Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AlSBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 1-10. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=32362768700>.
- [33]. Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, 8(4), 409–427. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- [34]. Zhang, T., Zhang, W., Dong, H., & Liu, Q. (2020). $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ anchored on the three-dimensional and networked SBA-15 as an efficient and recyclable catalyst for mannich reaction. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 64(1). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v64i1.1034>.
- [35]. Calderón, H. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 13 (25), 133-156. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69649>
- [36]. Hernández López, F. (2006). Síntesis y caracterización de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MCM-41}$ como nuevos catalizadores para hidrotratamiento (Tesis de maestría). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [37]. Lu, Q., Wang, Z., Li, J., Wang, P., & Ye, X. (2009). Structure and photoluminescent properties of ZnO encapsulated in mesoporous silica SBA-15 fabricated by two-solvent

- strategy. *Nanoscale Research Letters*, 4, 646-654. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9294-x>.
- [38]. Dai, L., Zhao, Q., Fang, M., Liu, R., Dong, M., & Jiang, T. (2017). Catalytic activity comparison of Zr-SBA-15 immobilized by Brönsted-Lewis acidic ionic liquid in different esterifications. *RSC Advances*, 7, 32427-32436. <https://doi.org/10.1039/c7ra04950a>.
- [39]. Gutiérrez-Tinoco, O., Romero-Moreno, K., Leocadio-Cerón, E., Fuentes-Zurita, G., & Klimova-Berstneva, T. (2006) Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para catalizadores NiMo de HDS profunda. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 179-187. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/620/62050302.pdf>.
- [40]. Yang, L., Qi, Y., Yuan, X., Shen, J., & Kim, J. (2005). Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (1-2), 199-205. <https://doi.org/morcalta.2004.11.024>.
- [41]. López-Asensio, R. Jiménez-Gómez, C. P., García Moreno-Tost, R., Cecilia, J. A., & Maireles-Torres, P. (2019). Influence of structure-modifying agents in the synthesis of Zr doped SBA-15 silica and their use as a catalyst in the furfural hydrogenation to obtain high value-added products through the Meerwein-Ponndorf -Verley reduction. *International Journal of Molecular Sciences*, 20 (4), 828. <https://doi.org/10.3390/ijms20040828>.
- [42]. Liu, D., Yuan, P., Liu, H., Cai, J., Tan, D., He, H., Zhu, J., & Chen, T. (2013). Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH_3 adsorption system. *Applied Clay Science*, 80-81, 407-412. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.006>.

Anexos

A. Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Los parámetros instrumentales empleados en los análisis de DLS mostrados en la Figura A1, así como los valores de tamaño de partícula presentados posteriormente en las Tablas A1, A2, A3 y A4 obtenidos para cada una de las muestras evaluadas, complementando los resultados presentados en el documento, permitiendo visualizar las condiciones bajo las cuales se generaron los datos.

Input parameters	General	
	Measurement cell	Disposable
	Measurement angle	Automatic
	Target temperature	25 °C
	Equilibration time	0h 00m 40s
	Analysis model	General
	Cumulant model	Advanced
	Quality	
	Mode	Manual
	Max. number of runs	20
	Measurement time	0h 00m 40s
	Filter	
	Mode	Manual
	Optical density	0.2 mm
	Focus	
	Mode	Manual
	Position	0.2 mm
	Material	
	Name	ZrS1
	Refractive index	1.3628
	Absorbance	0.0506
	Solvent	
	Name	Water
	Refractive index	1.330267336
	Viscosity	0.890308298 mPa.s
	Relative permittivity	78.36815402
Additional information	Measurement	
	User	REOMETRO CAPILAR
	Start time	22/05/2024 13:10
	Software version	10/02/2003
	Computer name	REOMETRO
	Instrument	
	Type	Litesizer 500
	Serial number	82421779
	Module	
	Type	BM10
	Serial number	82398477

Figura A 1. Parámetros utilizados para la medición del tamaño de partícula y la dispersión del material evaluado.

Tabla A 1. Valores de tamaño de partícula e intensidad obtenidos de la muestra "SP".

Diámetro de la partícula (nm)	Intensidad (%)
51.65238	22.15365
56.01008	26.10893
60.73542	21.2898
65.85943	14.59617
71.41572	8.72984
77.44078	4.43763
83.97414	1.65279

Tabla A 2. Valores de tamaño de partícula e intensidad obtenidos de la muestra "ZrS₁".

Diámetro de la partícula (nm)	Intensidad (%)
0.510581614	17.17702048
0.553657326	16.48621293
0.600367163	15.08297994
0.65101772	13.16759148
0.705941461	10.97367024
0.765498896	8.725910944
0.830080952	6.608475951
0.900111535	4.74821842
0.976050317	3.212188009
1.0583955747	2.015726605
1.14768833	1.136276618
1.244514167	0.52845457
1.349508811	0.137274118

Tabla A 3. Valores de tamaño de partícula e intensidad obtenidos de la muestra "10%ZrS1".

Diámetro de la partícula (nm)	Intensidad (%)
116.1045103	19.92179317
125.8997798	18.07075132
136.5214367	14.88333418
148.0391999	11.51458978
160.5286704	8.086614274
174.0718272	5.495930443
188.7575656	3.723975528
204.6822804	2.750614698
221.9504993	2.151289081
240.6755682	1.775030784
260.9803956	1.368684863
282.9982595	1.220302801
306.8736818	1.08441885
332.7633772	0.943710214
360.8372819	0.79084302
391.2796687	0.627051841
424.290357	0.460606567

Tabla A 4. Valores de tamaño de partícula e intensidad obtenidos de la muestra "20%ZrS1".

Diámetro de la partícula (nm)	Intensidad (%)
60.73542236	14.94456459
65.8594251	24.93497496
71.4157193	22.2662034
77.44077564	16.15259716
83.97414169	10.31617063
91.0587015	5.906017266
98.74095706	2.984796174
107.0713335	1.243136336

B. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Tabla B1 se muestran los grupos funcionales presentes en las muestras analizadas.

Tabla B 1. Rangos de longitud de onda de los grupos funcionales identificados en los materiales analizados.

Grupo funcional	Longitud de onda (cm ⁻¹)
Si-OH	3200-3600
Si-O-Si	1000-1200
Si-O-Zr	700-1000
Si-O-Si (Flexión)	400-600
P=O	900-1200
W=O	800-950
P-O-P (Flexión)	600-900
W-O-W (Flexión)	400-600

C. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La composición química obtenida mediante SEM-EDS, de los porcentajes en peso y atómicos de cada elemento presente se muestra en la Tabla C1 confirmando la incorporación de los componentes esperados en la muestra ZrS₁ analizada en el IMP.

Tabla C 1. Composición elemental obtenida de la muestra ZrS₁ por SEM-EDS.

Elemento	% en peso	% en número de átomos
O	68.66	80.43
Si	28.43	18.97
Zr	2.91	0.60
Total	100.00	100.00

Además, la Figura C1 muestra el análisis EDS realizado, corroborando los elementos presentes en la muestra.

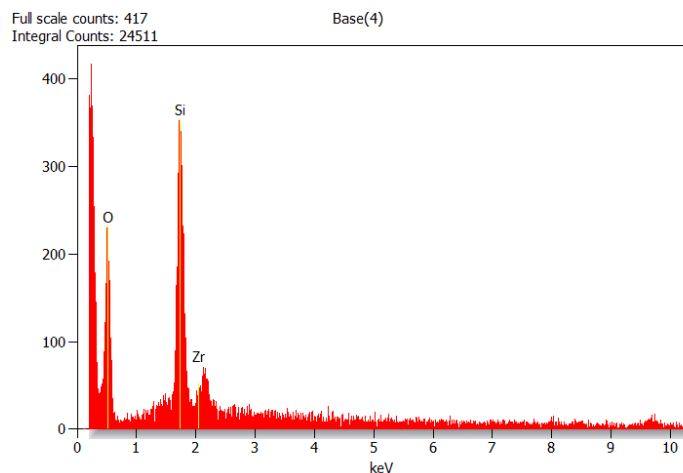


Figura C 1. Espectro EDS de la muestra ZrS1 analizada en el IMP.

D. Fisisorción de N₂

La técnica de adsorción de nitrógeno a 77 k es una de las herramientas más empleadas para evaluar el área superficial y describir la estructura porosa de los catalizadores. El análisis se basa en obtener la isoterma de adsorción, la cual muestra el volumen de nitrógeno retenido en función de la presión relativa. La apariencia de esta isoterma está directamente relacionada de la naturaleza de la porosidad del sólido. Aunque la IUPAC establece 6 tipos de isotermas (Figura D1), en el estudio de catalizadores suelen observarse principalmente cuatro de ellas.

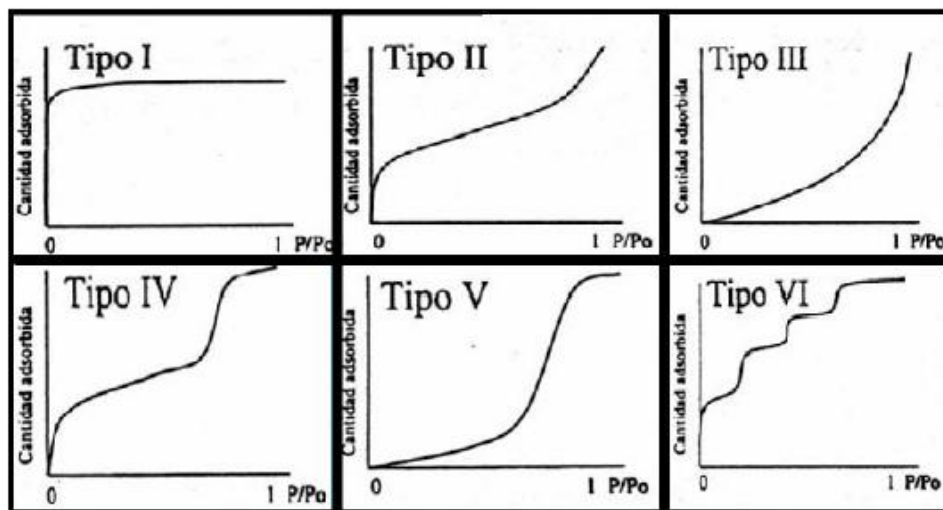


Figura D 1. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC.

- ❖ Isotherma Tipo I. Correspondiente a sólidos con una gran cantidad de microporos.

A muy bajas presiones, el gas se adsorbe de manera rápida porque los microporos se llenan casi por completo desde el inicio. Después, la cantidad adsorbida deja de incrementarse de forma significativa, ya que el material no dispone de espacio adicional.

- ❖ Isotherma Tipo II. Se observa en materiales no porosos o con poros muy grandes.

Primero se forma una monocapa sobre la superficie del sólido y tras un punto de inflexión característico, continúa la adsorción con la creación de múltiples capas. Por eso la curva crece de manera continua a presiones más altas.

- ❖ Isotherma Tipo III. Característica de sistemas donde el gas tiene poca afinidad con la superficie del sólido.

La curva no muestra la etapa típica de monocapa; en su lugar, el gas se adsorbe poco al principio y aumenta notablemente cuando las moléculas empiezan a interactuar entre sí más que con la superficie.

- ❖ Isotherma Tipo IV. Típica de materiales mesoporosos.

La isoterma refleja primero la formación de monocapa y multicapa, y luego un incremento más marcado al llenarse los poros por condensación capilar. Suele acompañarse de un bucle de histéresis, indicando que la adsorción y la desorción no siguen el mismo camino.

❖ **Isoterma Tipo V.** Similar a la isoterma tipo III, pero aparece en sólidos con mesoporos.

La adsorción a bajas presiones es mínima porque las interacciones con la superficie son débiles. Conforme aumenta la presión, las moléculas del adsorbato se asocian entre sí y eso favorece un mayor volumen adsorbido. También puede presentar histéresis.

❖ **Isoterma Tipo VI.** Se origina en superficies altamente uniformes.

La curva tiene apariencia “escalonada”, ya que cada escalón representa la formación completa de una capa antes de que comience la siguiente. Esto indica un proceso ordenado y secuencial de adsorción capa por capa.

Histéresis

En las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , la presencia de un bucle de histéresis refleja procesos de condensación capilar y proporcionan información sobre la forma y conectividad de los mesoporos. Este comportamiento, característico de materiales mesoporos, permite identificar distintos tipos de estructuras porosas según la clasificación establecida por la IUPAC mostradas en la Figura D2.

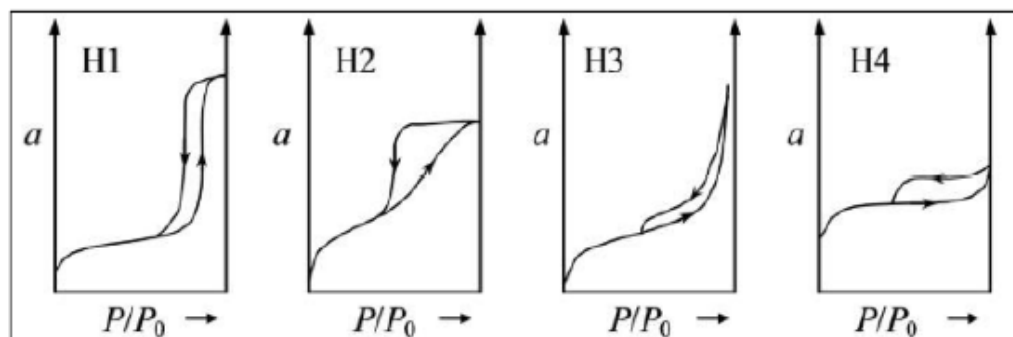


Figura D2. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC.

❖ Histéresis Tipo H1

Este tipo muestra dos ramas casi verticales y paralelas. Es típico de materiales con mesoporos uniformes y bien definidos, donde tanto el tamaño como la forma de los poros son bastante homogéneos. Indica un sistema de poros de geometría regular, como arreglos cilíndricos abiertos.

❖ Histéresis Tipo H2

Este tipo refleja materiales con mesoporos de tamaños variados o estructuras más complejas. La desorción suele ser más irregular. Se asocia a sólidos donde el tránsito del gas dentro de los poros es más limitado, como materiales con cuellos estrechos y cavidades amplias.

❖ Histéresis Tipo H3

Aparece cuando existen agregados de partículas o poros en forma de rendija. La adsorción aumenta, pero no se observa un cierre claro del ciclo. Es común en sólidos con láminas o placas superpuestas, donde los poros no se llenan por condensación capilar en el sentido clásico.

❖ Histéresis Tipo H4

Característico de materiales con una combinación de micro y mesoporos. A bajas presiones, la adsorción es significativa debido a la microporosidad, pero el ciclo muestra un bucle estrecho. Este comportamiento se asocia con poros estrechos tipo rendija.