



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CATALIZADORES Ni/SBA-15 PARA HIDROTRATAMIENTO.  
EFECTO DE ADICIÓN DE ALUMINIO AL SOPORTE”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

Gerardo Ramírez Muñoz

**DIRECTORA DE TESIS**

Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



**Ciudad Universitaria, CDMX**

**2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor:** Jesús Gracia Fadrique  
**VOCAL:**                           **Profesor:** Rodolfo Ruiz Trejo  
**SECRETARIO:**               **Profesora:** Tatiana E. Klimova Berestneva  
**1<sup>er</sup> SUPLENTE:**               **Profesor:** Oscar Hernández Meléndez  
**2<sup>o</sup> SUPLENTE:**               **Profesora:** Ileana Rodríguez Castañeda

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

**LABORATORIO 222, CONJUNTO E, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**ASESOR DEL TEMA**

---

**DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA**

**SUPERVISOR TÉCNICO**

---

**M. EN I. HAYDEE VARGAS VILLAGRÁN**

**SUSTENTANTE:**

---

**GERARDO RAMÍREZ MUÑOZ**

# AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana E. Klimova por brindarme la oportunidad de realizar el presente proyecto de investigación dentro de su equipo de trabajo, por su paciencia, consejo, tiempo y apoyo incondicional en todo momento.

A la M. en I. Haydee Vargas Villagrán por su completa ayuda, paciencia y consejo en la realización de este trabajo de investigación, y por su incondicional amistad.

A los miembros del jurado por sus comentarios, observaciones y tiempo empleado en la revisión de este trabajo.

Al proyecto PAPIIT IN-113715 por la beca y el apoyo financiero otorgados.

Al I.Q. Rafael Iván Puente Lee, por los análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna, por los análisis de difracción de rayos X de polvos.

Al técnico Antonio Morales Espino del Instituto de Física, por los análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos.

A la UNAM y a la Facultad de Química, por brindarme una formación académica excepcional y por proporcionarme las mejores herramientas, oportunidades y mejores momentos hasta ahora.

# NOMENCLATURA

|               |  |
|---------------|--|
| AISX          | Soporte Al-SBA-15; donde X=Relación Si:Al utilizada  |
| NiAISX        | Catalizador del soporte Al-SBA-15; donde X=Relación Si:Al utilizada  |
| ASA           | Aluminosilicatos   |
| $D_{p_{ads}}$ | Diámetro de poro de adsorción.   |
| $D_{p_{des}}$ | Diámetro de poro de desorción.   |
| DRS           | Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopía de reflectancia difusa)                                     |
| DRX           | Difracción de Rayos X  |
| HDO           | Hidrodeshidrogenación  |
| HID           | Hidrogenación  |
| HRTEM         | High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de transmisión de Alta Resolución) |
| NOM           | Norma Oficial Mexicana   |
| $S_{BET}$     | Área superficial BET   |
| $S_{\mu}$     | Área de microporo  |
| SBA-15        | Material Santa Barbara Amorphous No. 15  |
| SEM           | Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)  |
| SEMARNAT      | Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales   |
| TPR           | Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)  |
| TPD           | Temperature Programmed Desorption (Desorción a Temperatura Programada)                                       |
| UV-Vis        | Radiación Ultravioleta-Visible   |
| $V_m$         | Volumen de microporo   |
| $V_p$         | Volumen de mesoporo  |

# ÍNDICE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>0. Resumen.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1. Introducción.....</b>  | <b>2</b>  |
| 1.1. La contaminación atmosférica como problemática en el Siglo XXI.....   | 2         |
| 1.2. Normatividad mexicana correspondiente a los combustibles fósiles.....   | 5         |
| 1.3. Alternativa: energías renovables.....   | 5         |
| 1.4. Aprovechamiento de la biomasa.....  | 6         |
| 1.5. Hidrotratamiento.....   | 8         |
| 1.6. Alcances del proyecto.....  | 9         |
| <b>2. Objetivos.....</b>   | <b>10</b> |
| <b>3. Antecedentes.....</b>  | <b>11</b> |
| 3.1. Catalizadores y catálisis heterogénea.....  | 11        |
| 3.2. Propiedades de los catalizadores.....   | 12        |
| 3.3. Mallas moleculares mesoporosas.....   | 13        |
| 3.4. Familia SBA.....  | 15        |
| 3.5. Estudios previos relacionados al soporte SBA-15.....  | 16        |
| 3.6. Modificación de soportes de sílice para obtención de soportes<br>ácidos.....                                  | 18        |
| 3.7. Estudios previos relacionados al soporte Al-SBA-15.....   | 19        |
| 3.8. Hidrogenación de aromáticos.....  | 21        |
| 3.9. Catalizadores utilizados en hidrogenación de aromáticos.....  | 22        |
| 3.10. Estudios previos de catalizadores de Ni soportados para la reacción de<br>hidrogenación de naftaleno.....    | 23        |
| 3.11. Hidrodesoxigenación.....   | 25        |
| 3.12. Catalizadores utilizados en reacciones de hidrodesoxigenación.....   | 26        |
| 3.13. Estudios previos de catalizadores de Ni soportados para la reacción de<br>hidrodesoxigenación de anisol..... | 28        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. Metodología y desarrollo experimental.....</b>                           | <b>31</b> |
| 4.1. Preparación del soporte SBA-15.....                                       | 32        |
| 4.2. Preparación de soportes Al-SBA-15.....                                    | 33        |
| 4.3. Preparación de catalizadores NiAlSX.....                                  | 34        |
| 4.4. Caracterización de catalizadores NiAlSX.....                              | 36        |
| 4.4.1. Fisisorción de nitrógeno.....   | 38        |
| 4.4.2. Difracción de rayos X (DRX).....  | 39        |
| 4.4.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....                 | 40        |
| 4.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....                           | 40        |
| 4.4.5. Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPDA).....              | 41        |
| 4.4.6. Análisis elemental por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).... | 42        |
| 4.4.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....  | 44        |
| 4.5. Evaluación de actividad catalítica.....                                   | 45        |
| 4.5.1. Condiciones de reacción de hidrogenación de naftaleno.....              | 46        |
| 4.5.2. Condiciones de reacción de hidrodesoxigenación de anisol.....           | 46        |
| <b>5. Análisis y discusión de resultados.....</b>                              | <b>48</b> |
| 5.1. Resultados de caracterización.....  | 48        |
| 5.1.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....                                     | 48        |
| 5.1.1.1. Isotermas de adsorción-desorción.....                                 | 48        |
| 5.1.1.2. Distribuciones de tamaño de poros.....                                | 50        |
| 5.1.1.3. Propiedades texturales.....   | 51        |
| 5.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....  | 52        |
| 5.1.2.1. DRX de ángulos bajos.....   | 52        |
| 5.1.2.2. DRX de polvos.....  | 55        |
| 5.1.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).....          | 56        |
| 5.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....                           | 58        |
| 5.1.4.1. Consumo total de hidrógeno.....                                       | 59        |
| 5.1.5. Desorción de amoniaco a temperatura programada.....                     | 60        |
| 5.1.5.1. Número de sitios ácidos.....  | 62        |
| 5.1.6. Análisis elemental por SEM-EDS.....                                     | 63        |

|   |           |
|---|-----------|
| 5.1.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)..... | 64        |
| 5.2. Reacciones de hidrotratamiento.....                                      | 68        |
| 5.2.1. Hidrogenación de naftaleno.....  | 68        |
| 5.2.1.1. Composición relativa de productos.....                               | 68        |
| 5.2.1.2. Rendimiento de productos de reacción.....                            | 69        |
| 5.2.1.3. Análisis de actividad.....   | 71        |
| 5.2.2. Hidrodesoxigenación de anisol.....                                     | 74        |
| 5.2.2.1. Composición relativa de productos.....                               | 74        |
| 5.2.2.2. Rendimiento de productos de reacción.....                            | 76        |
| 5.2.2.3. Análisis de actividad.....   | 78        |
| 5.2.2.4. Análisis de selectividad.....  | 80        |
| 5.2.2.5. Comparativa entre reacciones de HID de naftaleno y HDO de anisol...  | 81        |
| <b>6. Conclusiones.....</b>   | <b>82</b> |
| <b>7. Referencias.....</b>  | <b>83</b> |
| <b>8. Anexos.....</b>   | <b>89</b> |

## **Figuras**

- Figura 1.** Contaminación habitual en la Ciudad de México [2].
- Figura 2.** Producción de crudo en México del año 2000 al 2015 en TEP (toneladas equivalentes de petróleo) [4].
- Figura 3.** Compuestos aromáticos típicos del petróleo [5].
- Figura 4.** Producción de energía a partir de fuentes renovables del año 2000 al año 2015 en TEP (Toneladas equivalentes de petróleo) [10].
- Figura 5.** Ejemplo de compuesto típico derivado de lignina [13].
- Figura 6.** Esquema de un proceso típico de pirólisis rápida. 1) Reducción de tamaño, 2) Secado, 3) Triturado, 4) Almacenamiento y alimentación, 5) Reactor de lecho fluidizado, 6) Ciclón, 7) Enfriador, 8) Precipitador, 9) Soplador [15].
- Figura 7.** Ejemplo del proceso de hidrotreamiento con la hidrodeshulfuración de diésel [18].
- Figura 8.** Hidrogenación de etileno. Ejemplo de las etapas en una reacción catalítica heterogénea que comprende la adsorción de reactivos, reacción en la superficie y desorción de productos [22].
- Figura 9.** Ejemplo de malla molecular 4A, un aluminosilicato [29].
- Figura 10.** Clasificación de algunos materiales mesoporosos [30].
- Figura 11.** Clasificación de copolímeros [33].
- Figura 12.** Esquema de formación de la estructura mesoporosa de SBA-15 [36].
- Figura 13.** Estructura del SBA-15 con sus respectivos grupos silanol en la superficie interior de la matriz mesoporosa.
- Figura 14.** Modelo del reemplazo isomórfico de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  propuesto por Charles L. Thomas [39].
- Figura 15.** Esquema de formación de la estructura mesoporosa Al-SBA-15.
- Figura 16.** Esquema de la reacción de hidrogenación de naftaleno con su intermediario (tetralina) y productos (trans-decalina y cis-decalina).
- Figura 17.** Algunos compuestos modelos utilizados en HDO. De izquierda a derecha: fenol, catecol, guaiacol, anisol, m-cresol y veratrol [23].
- Figura 18.** Mecanismo de hidrodeshoxigenación de anisol observado con catalizadores de níquel soportados [60].

- Figura 19.** Diagrama general de desarrollo experimental del proyecto.
- Figura 20.** Diagrama simplificado de pasos para la preparación de SBA-15.
- Figura 21.** Maduración de SBA-15 en autoclave, posterior a la adición de isopropóxido de aluminio.
- Figura 22.** Soporte Al-SBA-15. a) Estado posterior a la reacción b) Secado y filtración.
- Figura 23.** Impregnación del soporte con agua desionizada para la medición de volumen de impregnación.
- Figura 24.** Catalizador impregnado sin calcinar.
- Figura 25.** Diagrama de preparación de catalizadores.
- Figura 26.** Métodos de caracterización empleados.
- Figura 27.** Esquema básico de microscopio electrónico de barrido [63].
- Figura 28.** Diferencias entre microscopio óptico y electrónico de transmisión y barrido.
- Figura 29.** Fotografía del sistema de reacción utilizado en HID de naftaleno y HDO de anisol.
- Figura 30.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los soportes.
- Figura 31.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para cada soporte sintetizado con su respectivo catalizador. a) SBA-15 y Ni/SBA-15, b) AIS70 y NiAIS70, c) AIS50 y NiAIS50, d) AIS30 y NiAIS30.
- Figura 32.** Perfil de distribución de tamaño de poro de soportes. a) adsorción, b) desorción.
- Figura 33.** Resultados de difracción de rayos X de ángulos bajos sobre los materiales de estudio.
- Figura 34.** Señales obtenidas de DRX de polvos. a) soportes b) catalizadores.
- Figura 35.** Resultados de análisis DRS UV-Vis para todos los materiales.
- Figura 36.** Perfiles de reducción de las especies metálicas en cada catalizador.
- Figura 37.** Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada. a) soportes b) catalizadores.
- Figura 38.** a) Ordenamiento de canales mesoporosos del catalizador 4Ni/SBA-15. b) Partículas de Ni en el catalizador 4Ni/SBA-15.
- Figura 39.** Micrografías del catalizador NiAIS50 reducido.
- Figura 40.** a) partículas de Ni en el catalizador NiAIS50 reducido. b) Micrografía de transmisión del catalizador NiAIS50.



- Figura 41.** Micrografía de transmisión del catalizador NiAIS50.
- Figura 42.** Composición relativa de la mezcla reaccionante de hidrogenación de naftaleno con respecto al tiempo. a) Ni/SBA-15, b) NiAIS70 c) NiAIS50, d) NiAIS30.
- Figura 43.** Rendimiento de tetralina en función del consumo de naftaleno con los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 y AISX. Las flechas corresponden al rendimiento de tetralina al final de la reacción para los catalizadores AISX.
- Figura 44.** Rendimiento de cis-/trans-decalina en función de la conversión de naftaleno con los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 y AISBA-15.
- Figura 45.** Ajuste a cinética de primer orden para la determinación de la constante de rapidez de hidrogenación de los catalizadores evaluados.
- Figura 46.** Composición relativa de anisol y formación de productos de la reacción de hidrodesoxigenación de anisol con respecto al tiempo. a) Ni/SBA-15, b) NiAIS70 c) NiAIS50, d) NiAIS30.
- Figura 47.** Perfil de productos en función de la conversión de anisol. a) Ni/SBA-15 b) NiAIS70, c) NiAIS50, d) NiAIS30.
- Figura 48.** Ajuste a cinética de primer orden para la determinación de la constante de rapidez de hidrodesoxigenación de los catalizadores evaluados.
- Figura 49.** Isoterma de Langmuir
- Figura 50.** Tipos de isotermas de adsorción [66, 67].
- Figura 51.** Ciclos de histéresis distintos correspondientes a isotermas tipo IV y V de acuerdo con la IUPAC [68].
- Figura 52.** Difracción de rayos X por un cristal [71].



## **Tablas**

**Tabla 1.** *Tipos de poro de acuerdo con su diámetro.*

**Tabla 2.** *Características de algunos soportes tipo SBA con su surfactante asociado [34, 35].*

**Tabla 3.** *Características de los reactivos utilizados en la preparación de soportes.*

**Tabla 4.** *Volumen de impregnación medido para cada soporte*

**Tabla 5.** *Descripción general de las técnicas de caracterización.*

**Tabla 6.** *Nomenclatura utilizada para la descripción de los catalizadores.*

**Tabla 7.** *Propiedades texturales de los catalizadores preparados.*

**Tabla 8.** *Cálculo de parámetro de celda “a” y espesor de pared “ $\delta$ ”.*

**Tabla 9.** *Tamaño promedio de cristal de NiO calculado a partir de las señales obtenidas en DRX.*

**Tabla 10.** *Temperaturas de reducción obtenidas por el estudio.*

**Tabla 11.** *Consumos de hidrógeno por los catalizadores de Ni y su respectivo grado de reducción calculado.*

**Tabla 12.** *Sitios ácidos determinados en el estudio de TPDA de soportes y catalizadores.*

**Tabla 13.** *Comparación de los valores teóricos y experimentales el contenido de Al en los soportes y comparación de relación Si/Al calculada con la obtenida.*

**Tabla 14.** *Composición química porcentual en peso de soportes y catalizadores.*

**Tabla 15.** *Tamaño promedio de partícula (TEM) de Ni en cada catalizador.*

**Tabla 16.** *Conversión de naftaleno con respecto al tiempo de reacción.*

**Tabla 17.** *Constantes de rapidez de primer orden en la HID de naftaleno.*

**Tabla 18.** *Sitios ácidos y rendimiento total de tetralina.*

**Tabla 19.** *Conversión de anisol con respecto al tiempo de reacción*

**Tabla 20.** *Constantes de rapidez de primer orden en la HDO de anisol.*



## Resumen

La mayoría de los hidrocarburos poliaromáticos son de carácter tóxico para el ser humano. La quema de combustibles fósiles de baja calidad produce emisiones indeseables que se concentran con otras moléculas en el ambiente, contribuyendo a la contaminación atmosférica. Particularmente, La NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 estipula un contenido máximo permisible de compuestos aromáticos tanto en gasolinas como en diésel. Por ello, el hidrotratamiento es esencial para mejorar su calidad. Los biocombustibles han generado interés en la comunidad internacional para disminuir el consumo de combustibles fósiles. De éstos, destacan aquellos obtenidos a partir de procesar biomasa no destinada al sector alimenticio. Sin embargo, el bio-aceite de pirólisis obtenido del procesamiento de biomasa no puede ser utilizado como combustible debido a la presencia de compuestos que contienen oxígeno tales como ésteres y cetonas, que disminuyen su poder calorífico. En ambos casos, el hidrotratamiento es esencial para resolver el problema.

En este trabajo, se estudiaron los catalizadores de níquel como fase activa, soportados en SBA-15, de sílice pura y modificados con diferentes cantidades de aluminio en relaciones molares Si:Al de 70, 50 y 30. Los catalizadores se prepararon con cargas de 4% en peso de níquel. Se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos en dos intervalos de ángulos: altos y bajos, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible, reducción a temperatura programada, desorción de amoníaco a temperatura programada, además de microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución. El desempeño catalítico se evaluó en las reacciones de hidrogenación de naftaleno e hidrodeshidrogenación de anisol.

En la hidrogenación de naftaleno, los catalizadores de níquel con soporte SBA-15 modificado con aluminio fueron selectivos al intermediario tetralina sin algún aumento considerable de actividad catalítica en comparación con Ni/SBA-15. Caso contrario para la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol, se observó el efecto de aluminio que a mayores contenidos favorecieron la formación del producto sin oxígeno, ciclohexano.

# 1. Introducción

## 1.1 La contaminación atmosférica como problemática en el Siglo XXI

La vida en las ciudades durante la revolución industrial para los sectores más vulnerables de la población fue complicada y corta, debido a la gran cantidad de contaminantes presentes en el ambiente. Fue hasta 1850 que se comenzaron a implementar medidas efectivas de salubridad y de prevención de enfermedades. Hoy en día, las preocupaciones del sector de salud pública engloban diferentes aspectos de la civilización actual como alimentos, aire, agua, materiales peligrosos y tierra. Muchos de estos aspectos son dependientes de la presencia de contaminantes en el medio que rodea a la población [1]. Dentro de los retos de la ingeniería química se encuentra proponer nuevos procesos que disminuyan o nulifiquen la contaminación ambiental producida día a día.

Entre los grandes retos a superar en el siglo XXI, se encuentra la reducción de emisiones de gases a la atmósfera derivadas principalmente, del uso de combustibles fósiles de baja calidad. México, se encuentra entre los 20 países con mayores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) generadas por el sector transporte.

El petróleo es uno de los recursos más importantes a nivel nacional e internacional destinado a satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad. Consiste en una mezcla de hidrocarburos de diferente composición y complejidad. Algunos de sus componentes son compuestos de nitrógeno y azufre, alcanos, compuestos aromáticos y cicloalcanos.

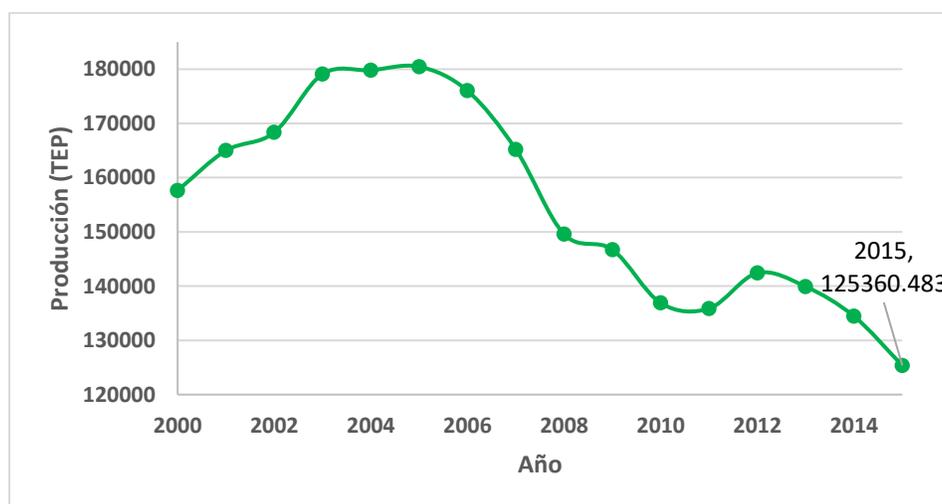
El petróleo, al igual que el carbón y el gas natural, es un recurso no renovable ampliamente utilizado en la actualidad con un objetivo principal: transportación. La emisión de contaminantes por combustión de gasolinas representa un problema ambiental alarmante en las grandes ciudades, como lo es la Ciudad de México (Fig. 1).





**Figura 1.** Contaminación habitual en la Ciudad de México [2].

Actualmente, ante el aumento de ventas de vehículos, la demanda por el desarrollo de combustibles para autotransporte crece día con día; mientras que la producción de petróleo crudo a nivel nacional ha caído un 8.6 % en el último año, debido a una menor actividad de extracción en México [3]. En la figura 2 se muestra esta tendencia con datos de producción de miles de barriles diarios desde el año 2000 al año 2015.



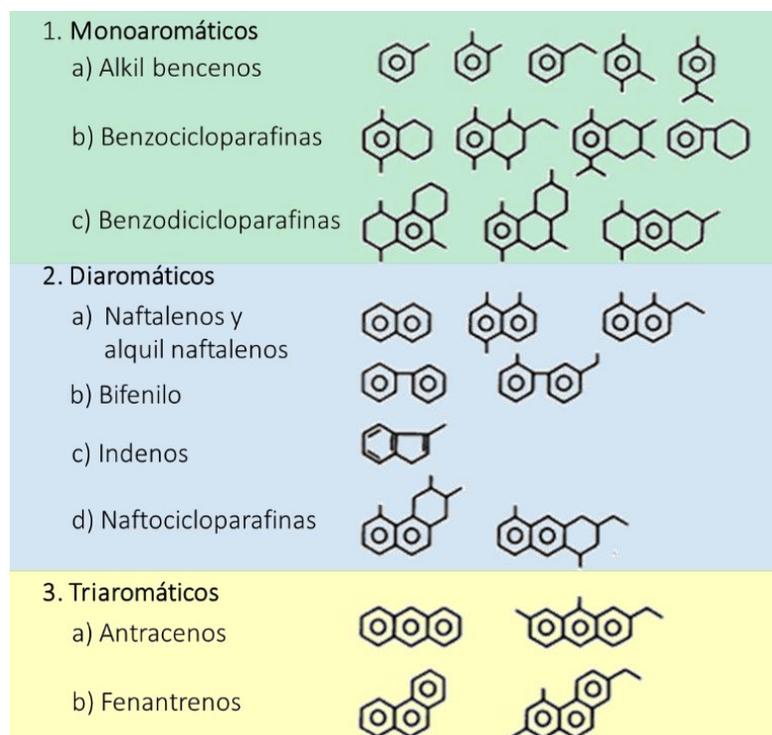
**Figura 2.** Producción de crudo en México del año 2000 al 2015 en TEP (toneladas equivalentes de petróleo) [4].

Los combustibles derivados del petróleo provienen de un arduo proceso de refinación. En el crudo, se tiene una mezcla compleja de diferentes moléculas orgánicas donde los compuestos con heteroátomos presentan grandes desventajas en el combustible final.



Por ejemplo, los compuestos con azufre son responsables de la lluvia ácida por combustión de combustibles fósiles y su presencia es perjudicial para los convertidores catalíticos, provocando corrosión y envenenamiento de los catalizadores. Análogamente, un alto contenido de compuestos aromáticos puede afectar el rendimiento del convertidor catalítico de los vehículos, y principalmente, afectar el proceso de combustión y la temperatura de flama, propiciando la emisión de gases dañinos.

Diversos métodos de caracterización han mostrado que existen tres grupos de aromáticos en las fracciones de petróleo (Fig. 3), correspondientes a monoaromáticos, diaromáticos y triaromáticos [5].



**Figura 3.** Compuestos aromáticos típicos del petróleo [5].



## 1.2 Normatividad mexicana correspondiente a los combustibles fósiles

Los contenidos máximos de compuestos con heteroátomos, así como de aromáticos en un combustible de autotransporte, están regulados en cada país. El número de cetano es el indicador más utilizado para medir la calidad de la ignición de diésel, que está directamente relacionado al contenido de compuestos aromáticos. A medida que incrementa el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y, por lo tanto, la calidad de combustión mejora. De lo contrario, se presentan consecuencias como aumento de emisiones, reducción del rendimiento de los equipos y el daño al motor de los vehículos a largo plazo [6].

De acuerdo con la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, el contenido de aromáticos en el diésel no debe ser mayor al 30 % en volumen de mezcla. También establece que el número de cetano mínimo para el diésel debe ser de 48 unidades [7]. Incluso, el naftaleno aparece en la NOM-CRP-001-ECOL/1993 que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente [8].

## 1.3 Alternativa: energías renovables

Adicionalmente, con la intención de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, surge la transición hacia el uso de energías limpias, una de ellas es la producción de biocombustibles de alta calidad. Los biocombustibles son aquellos biocarburantes como alcoholes, éteres, ésteres y otros productos químicos que provienen de compuestos orgánicos de base celulósica (biomasa) extraída de plantas silvestres o de cultivo, que sustituyen en mayor parte el uso de la gasolina en el transporte o electricidad [9]. México ha realizado grandes esfuerzos en materia de protección ambiental y transición energética (Fig. 4), aunque de poca magnitud en comparación con sus homólogos de la OCDE. Por desgracia, la mayor parte de la mezcla nacional de energéticos aún está dominada por derivados de combustibles fósiles, haciendo de México una de las economías más dependientes



de petróleo en el mundo. Esta transición representa una alternativa atractiva, principalmente para el sector transporte [10].

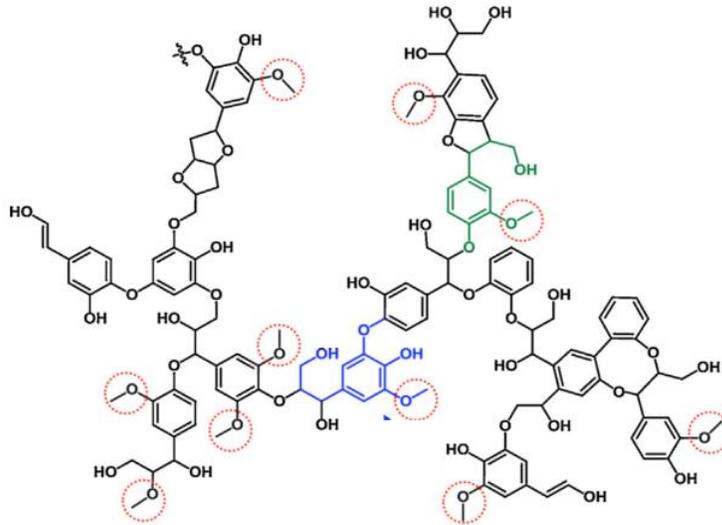


**Figura 4.** Producción de energía en México a partir de fuentes renovables del año 2000 al año 2015 en TEP (Toneladas equivalentes de petróleo) [10].

#### 1.4 Aprovechamiento de la biomasa

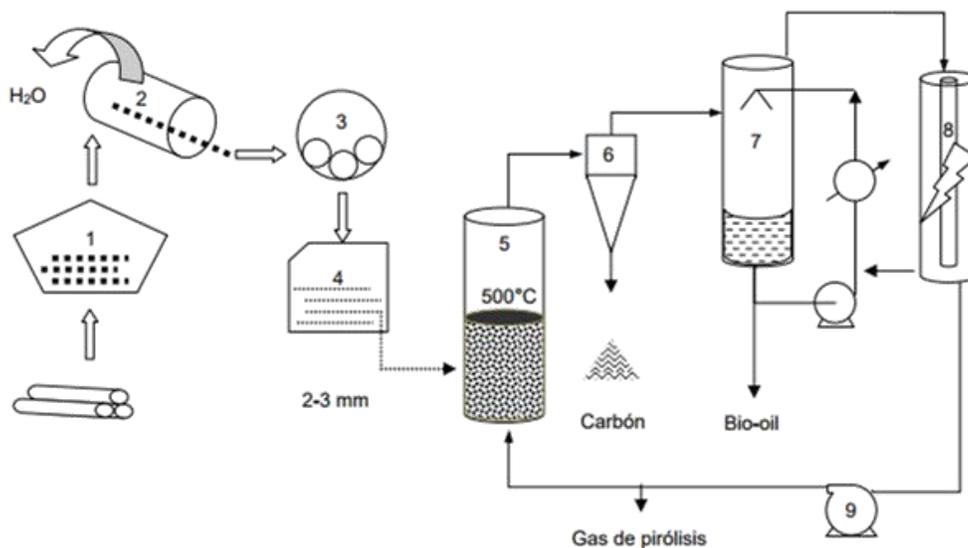
La mayor parte de la biomasa disponible proviene de desechos orgánicos no comestibles de grandes empresas o grandes campos de cultivo. La energía originada de biomasa representa únicamente el 10% de la energía disponible en el mundo [11]. La mayor parte es consumida por países en desarrollo para tareas básicas como medio de cocción o de calentamiento utilizando equipos o métodos con baja eficiencia energética. La biomasa es una mezcla consistente de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y hemicelulosa son polisacáridos complejos, mientras que la lignina está compuesta de macromoléculas con base fenólica (Fig. 5) [12]. A su vez, es posible aprovechar la biomasa mediante pirólisis rápida. La pirólisis rápida (Fig. 6) es un proceso irreversible en el cual la materia orgánica es calentada rápidamente a una temperatura entre 450 y 600 °C en ausencia de oxígeno [13]. Como resultado, se obtiene la fragmentación de los compuestos de biomasa en diferentes unidades propil-fenólicas, que son los componentes principales del aceite de pirólisis [14].





**Figura 5.** Ejemplo de compuesto típico derivado de lignina [13].

Sin embargo, el producto de pirólisis también posee algunas características negativas. Dependiendo de su fuente, la composición final del bioaceite será variada, incluso garantizando una estandarización del proceso. La composición del producto dependerá fuertemente de las características fisicoquímicas de la biomasa alimentada, así como el tipo de fuente (edad, especie y tamaño de la planta).



**Figura 6.** Esquema de un proceso típico de pirólisis rápida. 1) Reducción de tamaño, 2) Secado, 3) Triturado, 4) Almacenamiento y alimentación, 5) Reactor de lecho fluidizado, 6) Ciclón, 7) Enfriador, 8) Precipitador, 9) Soplador [15].

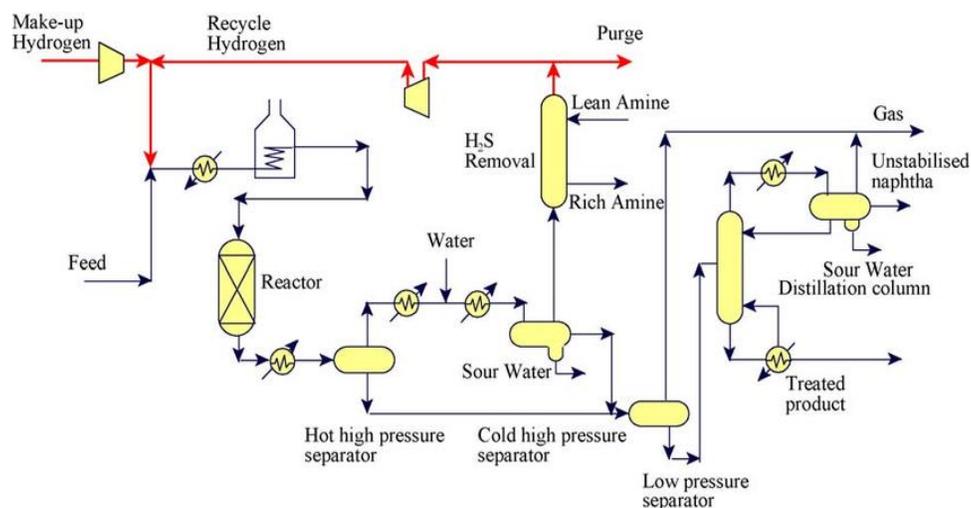


El contenido de oxígeno en los bioaceites está distribuido en más de 300 compuestos, en una composición del 30 al 40% en peso en compuestos lignocelulósicos. La presencia de oxígeno en el bioaceite es la principal razón por la cual existen diferencias entre las propiedades de combustible de hidrocarburos y bioaceite. Como consecuencia, el bioaceite presenta un valor bajo de poder calorífico. De igual manera, provoca inmiscibilidad con combustibles hidrocarbonados, reduce el punto de ebullición de los compuestos volátiles y produce inestabilidad en los bioaceites [16].

De acuerdo con Bridgewater et al. [17], se presenta inestabilidad en el bioaceite si sucede la evaporación de componentes volátiles, si se presentan incrementos de viscosidad y separación de fases o si la viscosidad incrementa por polimerización.

### 1.5 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es el proceso empleado para la remoción de heteroátomos como el azufre, de los compuestos presentes en las fracciones destiladas del crudo (Fig. 7). Este proceso da solución al problema relativo de los compuestos aromáticos, promoviendo la saturación de los mismos mediante el tratamiento de hidrocarburos con hidrógeno a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador.



**Figura 7.** Ejemplo del proceso de hidrotratamiento con la hidrodeshulfuración de diésel [18].



Dentro de los procesos de hidrotratamiento, la hidrogenación catalítica de aromáticos y la hidrodeshidrogenación de compuestos oxigenados en la mezcla lignocelulósica, son la respuesta al problema de diésel con hidrocarburos insaturados y biodiesel con oxígeno, respectivamente.

Entre los catalizadores tradicionales para el hidrotratamiento, destacan aquellos cuyos sistemas están compuestos de metales nobles como fase activa. Estos poseen excelentes propiedades de hidrogenación en condiciones moderadas [19].

## 1.6 Alcances del proyecto

El níquel es usualmente visto como reemplazo a los metales nobles, pues puede llevar a cabo la mayoría de las funciones, pero es un metal al que se tiene mayor accesibilidad [20]. La síntesis de nanopartículas de Ni en el estado elemental no es trivial dado que pueden aglomerarse fácilmente, afectando su desempeño catalítico. El hecho de adecuar nanopartículas de níquel en soportes con características fisicoquímicas específicas aporta una gama de posibilidades en el diseño y optimización de reacciones industriales importantes. A la fecha, los reportes de nanopartículas de níquel soportadas se han enfocado a la modificación del soporte y la fase activa con sulfuros, fosfuros y carburos [20].

En este trabajo se destaca al níquel metálico como fase activa, soportándolo en un material de alta área superficial para las reacciones de hidrogenación e hidrodeshidrogenación. Con ello, se proponen catalizadores de níquel que, mediante la modificación del soporte, sean activos y efectivos para ambas reacciones de hidrotratamiento. Se investigó el efecto de la modificación del soporte SBA-15 mediante la incorporación de aluminio por vía sintética en el desempeño de catalizadores de Ni soportados en Al-SBA-15 en diferentes reacciones modelo de hidrotratamiento: hidrogenación de naftaleno e hidrodeshidrogenación de anisol.



## 2. Objetivos

### Objetivo general

Estudiar el efecto de la acidez y contenido de aluminio incorporado en el material SBA-15, utilizado como soporte, en catalizadores de níquel para reacciones de hidrotratamiento: hidrogenación e hidrodeshidrogenación.

### Objetivos específicos

- Sintetizar el soporte SBA-15.
- Sintetizar los soportes modificados con aluminio Al-SBA-15 (AISX) con relaciones molares Si:Al = 70, 50 y 30 por vía hidrotérmica.
- Preparar cuatro catalizadores con 4 % en peso de níquel soportados en SBA-15 y en los materiales Al-SBA-15 mediante el método de impregnación incipiente.
- Caracterizar tanto soportes como catalizadores sintetizados mediante las técnicas: fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX de ángulos bajos y de polvos, DRS UV-Vis, TPR, TPD de amoníaco, SEM-EDS y HRTEM.
- Evaluar el desempeño catalítico (actividad y selectividad) de los catalizadores sintetizados en la hidrogenación de naftaleno (HID) y la hidrodeshidrogenación de anisol (HDO).
- Determinar la influencia de la acidez del catalizador en la relación de productos obtenida en la hidrogenación de naftaleno (HID) y la hidrodeshidrogenación de anisol (HDO).



## 3. Antecedentes

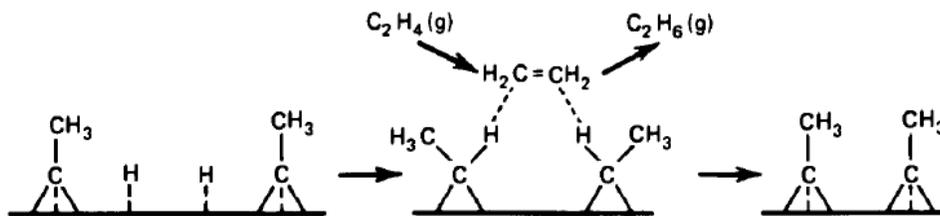
### 3.1 Catalizadores y catálisis heterogénea

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez de una reacción química, modificando la energía de activación requerida promoviendo rutas de reacción alternativas, sin formar parte de los productos, ni descomponerse durante la reacción. La catálisis es el estudio del uso de catalizadores y procesos catalíticos. La catálisis heterogénea ocurre cuando se tiene una reacción catalítica involucrando un sistema de dos o más fases distintas, generalmente tratándose de un catalizador sólido y los reactivos y productos en fase gaseosa. Los procesos catalíticos industriales dependen altamente del uso de catalizadores heterogéneos, pues a diferencia de los catalizadores homogéneos, son fáciles de separar y su reutilización es a menudo factible. Un proceso catalítico heterogéneo procede en diferentes etapas (Fig. 8):

- I. Difusión de los reactivos del fluido a la interfase fluido-sólido.
- II. Difusión de los reactivos al interior de los poros de la partícula.
- III. Adsorción de los reactivos sobre la superficie catalítica.
- IV. Reacción química de los reactivos adsorbidos generando los productos adsorbidos.
- V. Desorción de los productos.
- VI. Difusión de los productos desde la superficie catalítica interna hasta la superficie externa del catalizador.
- VII. Difusión de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente del fluido.

La adsorción que ocurre durante la catálisis heterogénea es del tipo química, donde existe la ruptura y formación de enlaces [21].





**Figura 8.** Hidrogenación de etileno. Ejemplo de las etapas en una reacción catalítica heterogénea que comprende la adsorción de reactivos, reacción en la superficie y desorción de productos [22].

### 3.2 Propiedades de los catalizadores

Los catalizadores heterogéneos se componen principalmente de tres partes: fase activa, soporte y promotor. Usualmente, los soportes catalíticos son sólidos porosos. Se han estudiado distintos métodos de preparación para la modificación de algunas propiedades como la interacción metal-soporte. En la preparación de catalizadores se busca disminuir el tamaño de partícula de la fase activa, para evitar la aglomeración, lo que ocasiona la disminución del área activa en la superficie. Se busca que el catalizador sea termoestable, con suficiente fuerza mecánica para soportar el manejo y conservar su forma y estructura porosa.

Debido a que la reacción catalítica ocurre en la interfase entre el fluido y el sólido, es esencial que el área interfacial, donde se encuentre la fase activa, sea grande para lograr una rapidez de reacción significativa. La fase activa es la responsable de proporcionar la actividad catalítica, mientras que el promotor se incluye únicamente cuando posee la habilidad de aumentar la actividad. Los promotores son elementos o compuestos que se acoplan en el catalizador, modificando la interacción entre la fase activa y las moléculas reactantes. Los soportes catalíticos pueden clasificarse de acuerdo con el tamaño de poros en: microporosos, mesoporosos y macroporosos.

Los poros controlan el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa, hasta un grado en el que permite que sólo las moléculas deseadas reaccionen.



**Tabla 1.** Tipos de poro de acuerdo con su diámetro.

| Tipo de poro     | Diámetro (nm) |
|------------------|---------------|
| <b>Microporo</b> | <2            |
| <b>Mesoporo</b>  | 2-50          |
| <b>Macroporo</b> | >50           |

### 3.3 Mallas moleculares mesoporosas

Las mallas moleculares son materiales ordenados con características muy interesantes con gran potencial en adsorción, particularmente en catálisis heterogénea (Fig. 9). Poseen una alta área superficial, con distribuciones uniformes de tamaño de poro de dimensión micro- o mesoporosa. Pueden ser cristalinas o amorfas y muestran una estructura de poros altamente ordenada. Existen diferentes tipos de mallas moleculares mesoporosas utilizadas en la industria, por ejemplo, las mallas 4A, aluminosilicatos típicamente fabricados para adsorber moléculas de diámetro menor a 4Å, o bien las mallas 13X APG utilizadas para adsorber exclusivamente moléculas de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O [23].

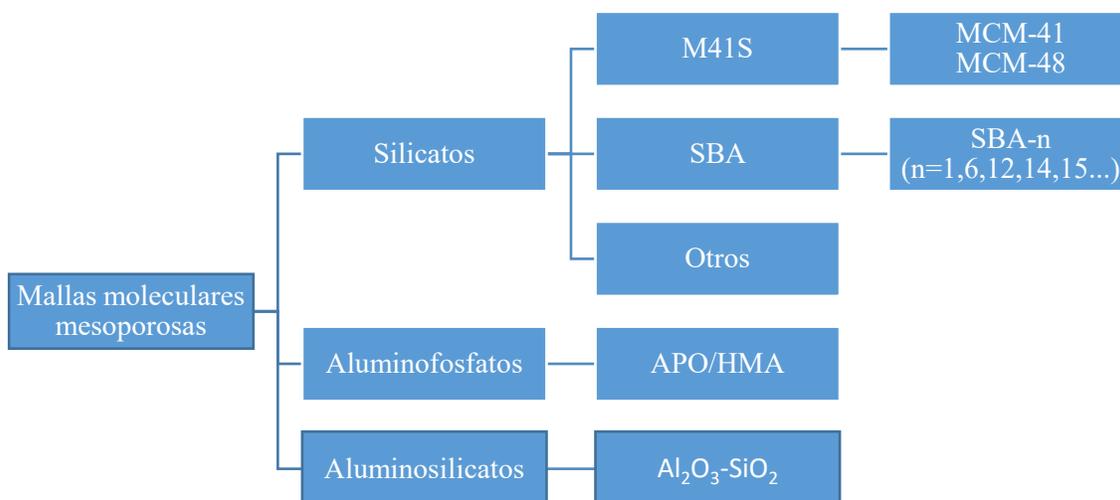
Su origen se remonta al material conocido como zeolita. Las zeolitas poseen un área superficial grande debido a su estructura, morfología y composición particular. Sus sitios activos están localizados en el interior de la estructura y son recomendados para obtener una mejor dispersión de metales en la estructura [24-26]. Son estructuras microporosas utilizadas para separar mezclas de moléculas por diferencia de tamaño [27], como el MCM-41 que ha sido utilizado en la industria petroquímica, habitualmente en reacciones de hidrodeshidrosulfuración de compuestos aromáticos [28].





**Figura 9.** Ejemplo de malla molecular 4A, un aluminosilicato [29].

Por otro lado, las mallas moleculares mesoporosas en general poseen menos sitios ácidos y menor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas, pero poros de mayor tamaño. La estructura de los materiales mesoporosos usualmente está hecha a partir de sólidos amorfos. Diversos tipos de mallas moleculares mesoporosas han sido estudiadas y utilizadas como soportes catalíticos (Fig. 10).



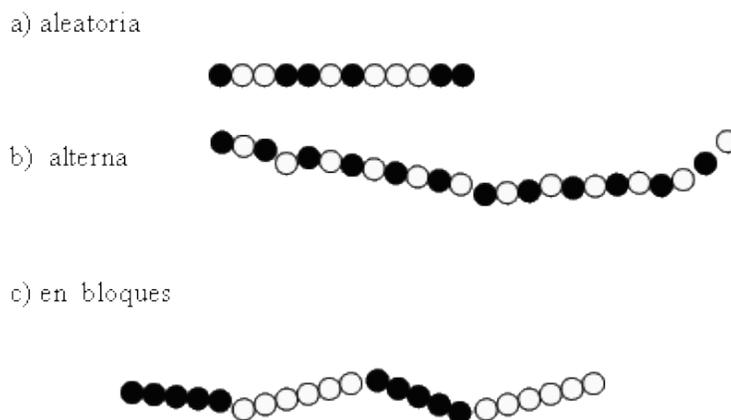
**Figura 10.** Clasificación de algunos materiales mesoporosos [30].



### 3.4 Familia SBA

D. Zhao et al. fueron los primeros investigadores en sintetizar estructuras mesoporosas altamente ordenadas a partir de sílice, utilizando oligoméricos no iónicos derivados de bloques de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno (PEO-PPO-PEO, por sus siglas en inglés) [31]. Estos materiales son preparados a partir de ortosilicatos sustituidos. La función del copolímero (Fig. 11) en la preparación de la matriz mesoporosa como agente direccionante de estructura [32].

Si los polímeros de bloque son muy cortos, se obtiene la formación de poros con arreglo lamelar en cambio, si se utilizan los de cadena más larga se obtienen estructuras cúbicas. El orden de la estructura mesoporosa es altamente dependiente de la acidez, concentración y tipo de surfactante utilizado en la disolución. La reacción del agente direccionante con el medio ácido resulta en el ensamble de materiales de poros de tamaño variable, según el agente direccionante utilizado, con grupos funcionales hidroxilo en las paredes.



**Figura 11.** Clasificación de copolímeros [33].

D. Zhao et al. utilizaron un método de síntesis que consiste en el uso del copolímero de tribloque anfifílico en medio ácido (pH~1), que una vez alcanzada la concentración micelar crítica y con la adición del precursor de sílice a 35 °C, se establecen las condiciones para la formación de un gel de surfactante-precursor [31].



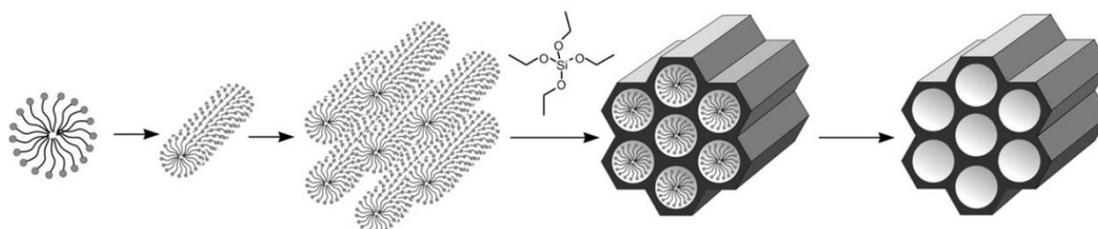
La segunda condición para formar la estructura mesoporosa ordenada, fue analizar el surfactante no iónico adecuado para la tarea, así como su concentración requerida. De acuerdo con los valores observados en la tabla, dependiendo del surfactante utilizado, se obtiene una morfología distinta (Tabla 2).

**Tabla 2.** Características de algunos soportes tipo SBA con su surfactante asociado [34, 35].

| Surfactante   | Fórmula  | Mesofase  | Soporte obtenido | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Tamaño de poro (Å) | V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Grosor de pared (Å) |
|---------------|--|-----------|------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Pluronic F127 | EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub> | Cúbica    | SBA-16           | 740                                  | 54                 | 0.45                                | -                   |
| Pluronic P123 | EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>   | Hexagonal | SBA-15           | 690                                  | 47                 | 0.56                                | 64                  |
|               |  |           |                  | 780                                  | 60                 | 0.8                                 | 53                  |
|               |  |           |                  | 820                                  | 77                 | 1.03                                | 38                  |
|               |  |           |                  | 920                                  | 85                 | 1.23                                | 36                  |
|               |  |           |                  | 850                                  | 89                 | 1.17                                | 31                  |

### 3.5 Estudios previos relacionados al soporte SBA-15

La formación de SBA-15 ocurre al agregar la solución del copolímero y fuente de sílica. La solubilización sucede, gracias a la asociación de las moléculas de agua con las partes hidrofílicas del copolímero (Fig. 12). Las micelas se obtienen una vez alcanzada la concentración micelar crítica del copolímero en disolución. En este punto ocurre la formación del gel consistente de surfactante y precursor. Con el aumento de temperatura, comienza la polimerización del precursor de sílice sobre las micelas para formar la red de sílice.



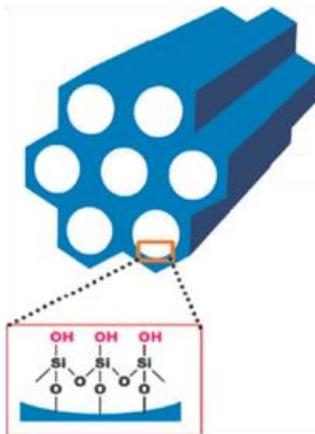
**Figura 12.** Esquema de formación de la estructura mesoporosa de SBA-15.



Finalmente, una vez que el polímero en el interior de la matriz es removido vía calcinación, la estructura final del SBA-15 forma canales cilíndricos con un tamaño de poro homogéneo en una estructura hexagonal bidimensional (Fig. 12) [36].

El material SBA-15 posee un arreglo de poros hexagonal por lo cual, para su preparación se utiliza únicamente el copolímero tribloque Pluronic P123. El SBA-15 presenta una forma similar a otra estructura conocida como MCM-41; sin embargo, el SBA-15 (Fig. 13) presenta ventajas notables como [37]:

- Una matriz mesoporosa que favorece el ingreso de moléculas de tamaño mayor (de 2 a 15 nm) a las que ingresan en zeolitas (menor a 2 nm) y en MCM-41. El MCM-41 sólo permite la entrada de moléculas de hasta 10 nm de diámetro [38].
- Las paredes de los poros de SBA-15 son más gruesas que las de MCM-41, proporcionando una mayor resistencia mecánica e hidrotérmica a la estructura.
- El tamaño de poro y grosor de pared son modificables y dependientes de la cantidad de copolímero utilizada o la adición de especies hidrofóbicas a la mezcla.



**Figura 13.** Estructura del SBA-15 con sus respectivos grupos silanoles en la superficie interior de la matriz mesoporosa.



### 3.6 Modificación de soportes de sílice para obtención de soportes ácidos

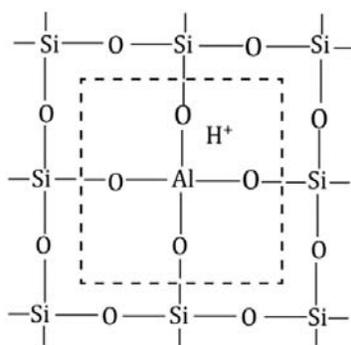
El alto diámetro de poro y área superficial que pueden alcanzar los materiales mesoporosos son características que, en conjunto con la alta cantidad de grupos hidroxilo en las mismas, permiten una funcionalización o modificación adicional de los soportes por diferentes procedimientos [30].

Industrialmente, existen muchas ventajas al utilizar catalizadores sólidos: se pueden emplear sistemas de producción continua, a altas temperaturas (benéfico para reacciones endotérmicas) sin necesidad de elegir disolventes y, además, su uso puede minimizar la producción de subproductos.

Los ácidos y bases de Brønsted y de Lewis se encuentran con frecuencia en las superficies sólidas. Desde el punto de vista de Brønsted, un sólido es ácido si es capaz de donar (o transferir parcialmente) un protón a una molécula de prueba básica a la cual se une el protón (o al que se asocia parcialmente). De acuerdo con la definición de Lewis, un sólido es ácido si es capaz de aceptar un par de electrones de una molécula básica formando un enlace de coordinación con ésta [39]. Sin embargo, muchas de las reacciones en catálisis heterogénea requieren específicamente la presencia de sitios ácidos de Brønsted o Lewis; y los mecanismos de reacción dependen de la naturaleza de los sitios superficiales [39].

La incorporación de aluminio en la sílice resulta de particular interés, asemejando a soportes ácidos como las zeolitas; resultando en la formación de sitios de intercambio iónico y de acidez Brønsted. La incorporación de aluminio tetraédrico en la red de sílice requiere de la introducción de cationes que compensen la carga; así, estos cationes usualmente son los principales sitios de interacción con las moléculas huésped que se adsorben y reaccionan en los canales mesoporosos (Fig. 14) [38]. La sílice-alúmina amorfa se utiliza ampliamente como catalizador ácido sólido en reacciones de hidrocrqueo, isomerización y alquilación. Este soporte presenta poros más grandes que las zeolitas y por ello, su uso se considera adecuado para reacciones catalíticas que involucren sustratos relativamente grandes [36].





**Figura 14.** Modelo del reemplazo isomórfico de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  propuesto por Charles L. Thomas [40].

La composición de los soportes ASA puede describirse como una combinación de sílice, alúmina y eventualmente de agua, dependiendo de las condiciones de síntesis y pretratamiento [40]. A diferencia de sus análogos cristalinos (zeolitas), los aluminosilicatos amorfos reciben particular atención porque presentan acidez intermedia respecto a las zeolitas, ofreciendo la posibilidad de modular la selectividad; además, pueden presentar los dos tipos de acidez (Brønsted y Lewis), permitiendo su uso en una amplia variedad de aplicaciones como soportes en catálisis heterogénea [41].

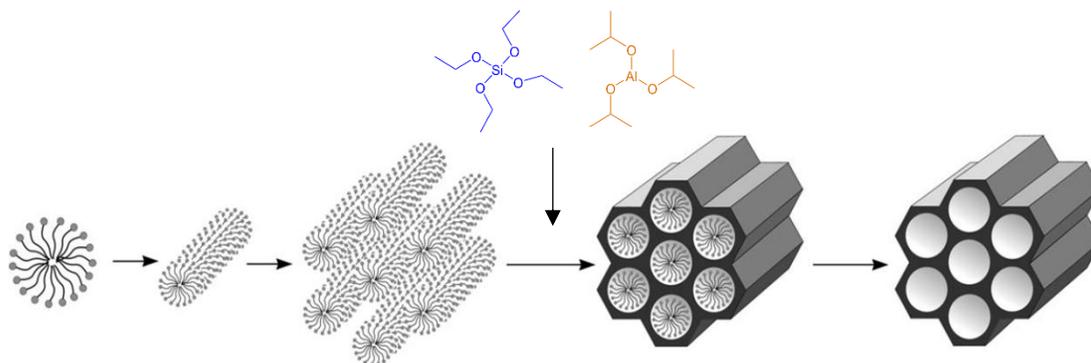
### 3.7 Estudios previos del soporte Al-SBA-15

Aprovechando las características del soporte SBA-15, es posible adicionar alguna propiedad mediante el injerto de algún heteroátomo (normalmente óxidos metálicos) como son el óxido de titanio, zirconio, niobio y aluminio, los cuales proveen características químicas adicionales al SBA-15, como la acidez.

Lograr la incorporación de aluminio en la matriz mesoporosa de SBA-15 es una tarea compleja debido a la gran diferencia entre la rapidez de hidrólisis de los alcóxidos de aluminio y de silicio [36]. Uno de los precursores más utilizados para la síntesis de Al-SBA-15 es el isopropóxido de aluminio, pero no es el único. En 1999, Yue et al. [42], obtuvieron una estructura de Al-SBA-15 por síntesis directa con tetraetilortosilicato y tri-tert-butóxido de aluminio, la cual retuvo el ordenamiento hexagonal de poros del SBA-15.



En la Fig. 15 se presenta un esquema de la síntesis de Al-SBA-15.



**Figura 15.** Esquema de formación de la estructura mesoporosa Al-SBA-15.

Vinu et al. [43] demostraron que el precursor de aluminio, la relación molar de  $H_2O:HCl$  y la temperatura de cristalización establecida al preparar Al-SBA-15, tienen una fuerte influencia en el grado de incorporación de Al en la estructura. Se encontró que, entre algunas fuentes de aluminio como hidróxido de aluminio y sulfato de aluminio, el isopropóxido de aluminio fue el que mejor incorporó aluminio a la estructura. Al utilizar una relación  $Si:Al=7$ , con una relación molar  $H_2O:HCl=276$  se logró mantener los átomos de aluminio en un arreglo tetraédrico y la incorporación se realizó de forma exitosa. Con respecto a la temperatura de cristalización, el tamaño de poro aumentó de manera proporcional con la temperatura. Añadieron que la estabilidad mecánica de Al-SBA-15 es menor que la que posee el SBA-15.

Lindo et al. [44] estudiaron la reformación catalítica de etanol para producir hidrógeno utilizando catalizadores distintos, entre ellos uno de Ni/Al-SBA-15. Una de sus pruebas consistió en utilizar níquel en alúmina, restringiendo la deposición de carbono y la sinterización del níquel durante las reacciones. Realizaron pruebas con distintos catalizadores preparados con variadas proporciones de aluminio. Se encontró que diferentes propiedades tales como el ordenamiento de la estructura mesoporosa, acidez, dispersión de níquel y la interacción níquel-soporte son altamente dependientes de la relación silicio/aluminio con la que fue preparado el catalizador.



En otro estudio, Bhange et al. [45] propusieron un método de síntesis de Al-SBA-15 por integración de isopropóxido de aluminio como precursor y encontraron una mejora en la incorporación de aluminio en SBA-15. De acuerdo con el análisis realizado por resonancia magnética nuclear, se encontró que el aluminio se coordinó en geometría tetraédrica dentro de la estructura del SBA-15.

Dragoi et al. [46] llevaron a cabo la síntesis de SBA-15 y Al-SBA-15 por vía directa y por post-síntesis. Mediante pruebas de adsorción de compuestos orgánicos volátiles como propanal y acetonitrilo, encontraron que los soportes Al-SBA-15 preparados por post-síntesis no tienen la misma capacidad de adsorción que su homólogo preparado por vía directa. Mientras que el soporte Al-SBA-15 preparado por vía directa mostró una mejor adsorción debido a un aumento de volumen de poro y área superficial activa, el soporte Al-SBA-15 preparado por post-síntesis no muestra la misma tendencia, debido a la formación de complejos entre compuestos orgánicos volátiles y alúmina en la boca de los poros.

T. Klimova et al. [47] investigaron el efecto de incorporación de aluminio post-síntesis en el soporte, en la reacción de hidrodesulfuración con NiMo/Al-SBA-15. T. Klimova et al. encontraron que, al aumentar la cantidad de aluminio presente en el soporte, se logra una mayor dispersión de Mo y un aumento de la actividad catalítica.

### **3.8 Hidrogenación de aromáticos**

Los anillos aromáticos poseen una estructura estabilizada por enlaces  $\pi$  en constante resonancia, representados por enlaces dobles en su estructura. El sistema requiere de alto contenido energético para romper los enlaces dobles. La hidrogenación de éstos provoca la formación de alcanos y cicloalcanos.

Uno de los primeros estudios en hidrogenación catalítica de aromáticos en sistemas bimetalicos fue realizado en 1934 con benceno. En la literatura, se encuentran múltiples estudios sobre sistemas derivados del benceno como tolueno o xileno estudiados predominantemente durante el siglo XX [5].



### 3.9 Catalizadores utilizados en hidrogenación de aromáticos

Entre los catalizadores tradicionales para la hidrogenación, destacan aquellos que tienen metales nobles (Cu, Pt, Au, etc.) como fase activa. Estos catalizadores poseen excelentes propiedades de hidrogenación en condiciones moderadas [19]. Sin embargo, el alto coste de su producción sigue siendo una barrera importante para su uso a gran escala.

El níquel es un reemplazo de los metales nobles, pues puede llevar a cabo la mayoría de las funciones, pero es un metal al que se tiene mayor accesibilidad y más económico [20]. Este enfoque para níquel, puede presentar grandes posibilidades en catálisis heterogénea. El níquel Raney, se ha utilizado como catalizador heterogéneo en reacciones de hidrogenación, por ejemplo, en hidrogenación de glucosa, mostrando alta eficiencia [48]. Esta característica ha sido poco aprovechada para el desarrollo de catalizadores de níquel soportados. En la última década, los catalizadores de níquel como fase activa se han estudiado en hidrogenación de aromáticos como naftaleno o antraceno.

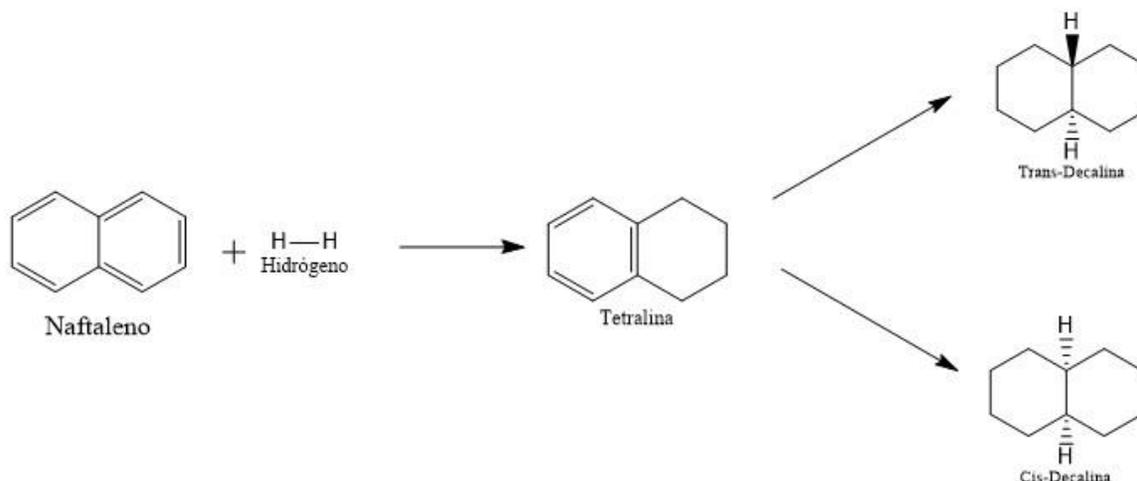
Para evaluar el desempeño de catalizadores de hidrogenación, el compuesto modelo más utilizado para estudiar el comportamiento de aromáticos en presencia de hidrógeno es el benceno y algunos de sus derivados. Toppinen et al. [49] estudiaron la cinética de la hidrogenación de benceno y derivados sustituidos en presencia de un catalizador de níquel sobre alúmina. Los resultados mostraron principalmente que mientras más grande sea el sustituyente en el anillo aromático, la reactividad de la molécula será menor.

El reto para los catalizadores de hidrogenación reside en poseer una alta estabilidad termomecánica, eficiencia catalítica y que no sean o sean poco susceptibles de envenenamiento. Muchas de estas propiedades pueden mejorarse con la selección de un soporte adecuado.



### 3.10 Catalizadores de Ni soportados para la reacción de hidrogenación de naftaleno

La hidrogenación de naftaleno es atractiva para probar la actividad de catalizadores metálicos, replicable y con un comportamiento cinético sencillo de estudiar con respecto a otros aromáticos.



**Figura 16.** Esquema de la reacción de hidrogenación de naftaleno con su intermediario (tetralina) y productos (trans-decalina y cis-decalina).

En el caso de algunos compuestos como el naftaleno se puede evaluar tanto actividad como selectividad, pues la reacción de hidrogenación involucra la formación del intermediario tetralina (Fig.16) y los productos saturados (hidrogenados) cis- y trans-decalina.

Se encontró en la literatura que la ruta más estable en hidrogenación de naftaleno en términos termodinámicos era aquella que resultaba en la formación de decalinas como producto final. Sin embargo, el intermediario como tetralina, también está presente en la concentración de la mezcla de producto final al utilizar catalizadores sulfurados como NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [50].

El níquel ha sido altamente utilizado para reacciones de hidrogenación, pero es susceptible a una desactivación por sinterización, envenenamiento y deposición de coque [51].



Una de las maneras más utilizadas para aprovechar al máximo la actividad del catalizador es mediante pretratamiento. Por ejemplo, Ren et. al [52] llevaron a cabo un pretratamiento del catalizador Ni/SBA-15 con una mezcla de vapor de agua y amoníaco para mejorar la dispersión de NiO antes de la reducción del catalizador. Los resultados mostraron un aumento en la conversión cercano al 100 % en la hidrogenación de naftaleno. Ren et al. [53] también estudiaron la influencia de atmósfera de activación (aire e hidrógeno) en las propiedades de los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador Ni/SBA-15 se activó en altas concentraciones de hidrógeno, mostrando que existe una gran promoción en la dispersión de níquel, pero poca influencia en el grado de reducción de las especies de níquel. Esto se ve ampliamente reflejado en el aumento en la actividad del catalizador, con un 100% de conversión de naftaleno.

Algunos catalizadores de níquel soportados en MCM-41 modificados con aluminio fueron estudiados por Mandreoli et al. [54] en hidrogenación de naftaleno en fase vapor. Se encontró que la estructura mesoporosa obtenida aumentó la dispersión de fase activa y acidez del catalizador. Asimismo, precisó que la composición del soporte tiene una fuerte influencia en la estabilidad térmica de la fase activa.

El níquel tiende a aglomerarse a altas temperaturas, por lo que un soporte que promueve una mejor dispersión de las partículas de níquel, así como una preparación en condiciones moderadas, previenen futuros efectos de sinterización en el catalizador. Mandreoli et al. [54] también establecieron que al utilizar catalizadores de níquel en general, la reacción no se debe realizar a más de 300 °C.



### 3.11 Hidrodesoxigenación

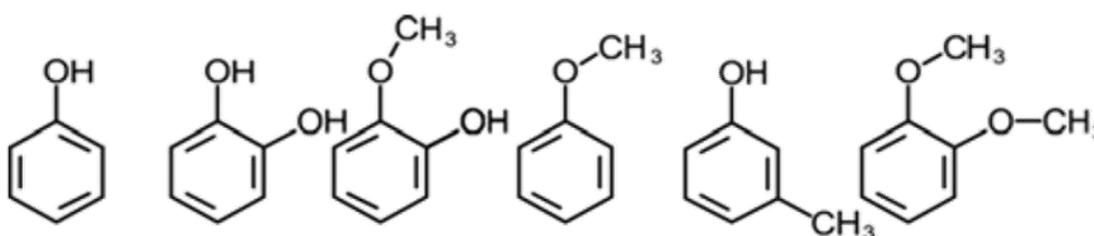
La idea de usar aceites vegetales como combustible para motores de combustión interna data de 1895, cuando el Dr. Rudolf Diesel desarrolló el primer motor diésel que funcionó con aceite de maní. En 1908, Henry Ford hizo el primer diseño de su automóvil modelo T y esperaba utilizar el etanol como combustible. La Standard Oil Company empleó a principios de los años veinte del siglo XX en el área de Baltimore, 25% del etanol en gasolina, pero los elevados precios del maíz junto con los altos costos de almacenamiento hicieron que se abandonara el proyecto.

Además, el petróleo irrumpió en el mercado siendo más barato, más eficiente y más disponible. A fines de 1979, a raíz de la crisis de los precios del petróleo, se estableció una mezcla de gasolina y etanol: los biocombustibles se volvían a presentar como una alternativa al alza de los precios del petróleo y al posible agotamiento de los recursos no renovables [55]. Actualmente es posible obtener combustibles alternativos a los de origen fósil (gasolina y diesel) a partir de los recursos renovables (biomasa) mediante la reacción de hidrodesoxigenación. Mediante la hidrodesoxigenación, los átomos de oxígeno son removidos del compuesto a tratar en presencia de hidrógeno y un catalizador. El propósito inicial de la hidrodesoxigenación de compuestos lignocelulósicos es remover el oxígeno presente en la estructura química del bioaceite de pirólisis rápida de biomasa.



### 3.12 Catalizadores utilizados en reacciones de hidroximetilación

Para evaluar el desempeño de diferentes catalizadores, comúnmente se utilizan moléculas modelo para una reacción en específico. Así, en el caso de hidroximetilación, se utilizan moléculas que cuyos grupos funcionales sean representativos de las unidades propil-fenólicas que se obtienen de la pirólisis de lignina. Algunas de las moléculas más utilizadas se encuentran en la figura 17.



**Figura 17.** Algunos compuestos modelos utilizados en HDO. De izquierda a derecha: fenol, catecol, guaiacol, anisol, m-cresol y veratrol [23].

Un trabajo con gran precedente en el estudio de los catalizadores soportados en SBA-15 es el de Yakovlev et al. [56], quienes hicieron estudios con dos tipos de catalizadores: aquellos típicos utilizados en HDS: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otros con metales nobles (Ru, Rh, Co, Mo, Ni) soportados en materiales TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MCM-41, entre otros. Su objetivo fue encontrar uno que pudiera remover moléculas de oxígeno en una mezcla de hidrocarburos. Encontraron que ninguno de los catalizadores clásicos para HDS fue útil para la HDO, mientras que los catalizadores de metales nobles soportados fueron eficientes en este rubro. Yakovlev et al. precisaron que, para obtener un catalizador adecuado para esta tarea, se debía continuar realizando mayor investigación en sistemas de níquel, debido a su bajo costo y buena actividad en hidrotratamiento.

En otro estudio, B. Phan et al. [57] investigaron el efecto del soporte en reacciones de HDO de guaiacol al utilizar catalizadores de NiMo reducidos en la producción de bioaceite libre de oxígeno. El catalizador NiMo/SBA-15 resultó ser uno de los que presentaron mayor actividad con una conversión del 90% y una formación de



ciclohexano del 56%, atribuyendo este resultado a una alta dispersión del metal sobre el soporte.

Particularmente para la reacción de HDO, se ha documentado que los catalizadores deben poseer dos características: que puedan hidrogenar y que sean capaces de activar al oxígeno para poder debilitar el enlace C-O de los compuestos oxigenados, lo cual ocurre en catalizadores con características ácidas [58]. Así, diferentes soportes como la gamma-alúmina, zeolitas y aluminosilicatos, han sido estudiados para esta reacción [24, 25, 26]; aunque la actividad final del catalizador depende también de su interacción con el soporte. Por ello, un área importante de estudio es la incorporación de sitios ácidos a los soportes catalíticos. Se han utilizado diferentes heteroátomos para proveer la acidez en diversos soportes, incluyendo al SBA-15, siendo el aluminio uno de los más utilizados en soportes como las zeolitas. La hidroxidación posterior a la pirólisis permitiría que la mezcla de bioaceite pueda ser un potencial biocombustible de segunda generación.

Y.C. Lin et al. [59] reportaron que en la reacción de HDO de guaiacol, realizada sobre un catalizador de Rh y otro de CoMo, se observaron diferentes rutas de reacción debido al uso de diferentes metales como fase activa del catalizador. Estas pruebas sugirieron que, para obtener el mejor rendimiento, el uso de metales nobles como fase activa era recomendado, sin embargo, su alto coste aun representa una barrera para su posible escalamiento [23].

Tomando en cuenta que la efectividad de un catalizador en la reacción de HDO también depende del soporte empleado, muchos trabajos de investigación recientes refieren al desarrollo de catalizadores con metales de transición como níquel, evaluando el efecto del soporte.



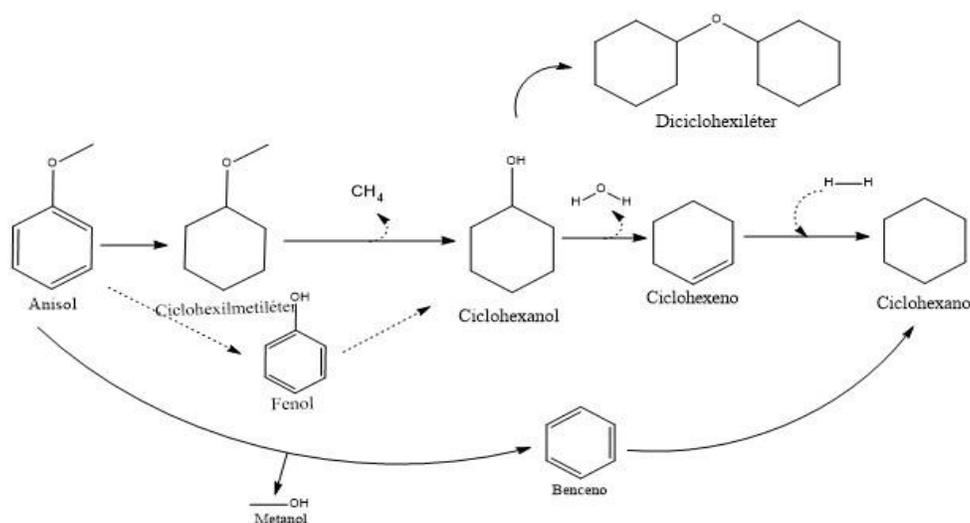
### 3.13 Catalizadores de Ni soportados para la hidrogenación de anisol

La molécula de anisol ha sido ampliamente utilizada como molécula modelo para hidrogenación, ya que presenta los dos tipos de enlaces más representativos de un producto de pirólisis rápida de biomasa: un oxígeno unido por un enlace sencillo a un carbono aromático, y un oxígeno unido por un enlace sencillo a un carbono alifático. Con respecto a la HDO de anisol, Jin et al. [60] probaron con catalizadores de níquel al 10% en peso sobre diferentes soportes, entre ellos, SBA-15. En sus antecedentes, mencionan que los soportes SBA-15, SiO<sub>2</sub>, carbón activado y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseen la habilidad de remover grupos O-CH<sub>3</sub> del anisol. De todos los productos, dos fueron los que se obtuvieron en mayor proporción, correspondientes al compuesto hidrogenado (ciclohexilmetiléter, CME) y al desoxigenado (ciclohexano, CHA).

Propusieron el mecanismo de reacción de HDO de anisol, que incluye (Fig. 18):

1. Saturación de anillo aromático de anisol,
2. Desmetilación del enlace O-CH<sub>3</sub> por hidrogenólisis,
3. Formación de ciclohexanol,
4. Desoxigenación de ciclohexanol a ciclohexano vía deshidratación,

Con una conversión casi completa para los cuatro catalizadores, enfatizaron que el paso de mayor rapidez fue el de la hidrogenación del anillo aromático.



**Figura 18.** Mecanismo de hidrogenación de anisol observado con catalizadores de níquel soportados [60].



Los catalizadores de níquel soportados en materiales de sílice fueron los que mostraron mayor actividad en HDO, con 95% con SiO<sub>2</sub> y 70% con SBA-15. En el caso del catalizador soportado en SiO<sub>2</sub>, los productos principales fueron hidrocarburos simples, incluyendo alcanos oxigenados y no oxigenados.

Jin et al. [60] concluyeron que la diferencia en la eficiencia de HDO se debe principalmente a dos factores: Variaciones de dispersión de la fase activa sobre los soportes y la presencia de sitios ácidos de Brønsted, crucial para la ruptura de los enlaces C-O.

En otro estudio, Gbadamasi et al. [58] describen la preparación de diferentes catalizadores Ni/Al-SBA-15 con relaciones Si:Al de 50, 60, 70 y 80, y su evaluación en reacción de hidrodesoxigenación de dibenzofurano. Los resultados de actividad mostraron que la HDO procedió vía hidrogenación de un primer anillo aromático en los sitios de níquel, seguido de una ruptura de enlaces C-O y finalmente, formación de biciclohexano con una conversión selectiva del 100%, a excepción del catalizador de níquel soportado en SBA-15 de sílice pura.

En términos de desoxigenación, el catalizador Ni/AlS50 alcanzó un grado de conversión del 96% después de 5 horas, mostrando la eficiencia más alta de todos los catalizadores para realizar HDO. Estos resultados sustentaron la posibilidad de un efecto sinérgico entre el níquel y el soporte, así como la concentración de sitios ácidos repercute de forma significativa en la selectividad de la reacción de HDO de aromáticos [58]. Thangaraju et al. [61], estudiaron el efecto del cambio de soporte en la HDO de anisol con una serie de catalizadores de níquel y cobalto soportados en ZSM-5, SBA-15 y Al-SBA-15, probando un total de seis catalizadores. Encontraron que la interacción de las especies metálicas con los soportes porosos, así como su dispersión, es altamente dependiente de la naturaleza del soporte y de la presencia de aluminio. También afirmaron que existe un efecto sinérgico entre los sitios ácidos del soporte y las fases activas, que tienen como consecuencia una mejora en la actividad de HDO de anisol. En el caso de los soportes ácidos, mencionaron que al utilizar níquel también se mejoró la conversión de anisol. Obtuvieron una conversión del 70% con los catalizadores Co/Al-SBA-15 y Co/H-



ZSM-5 y atribuyeron esta disminución en la actividad a una fuerte interacción metal-soporte.

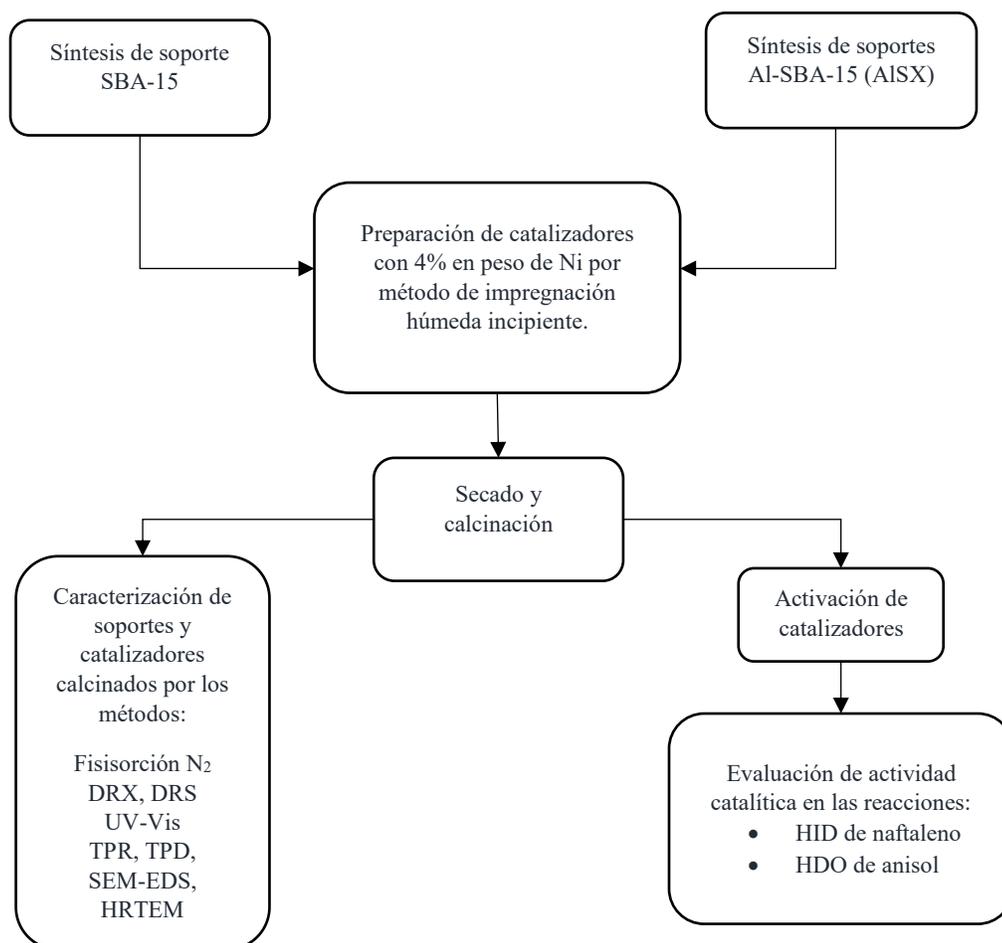
Para los catalizadores tanto de Co, como de Ni, se encontró que el producto principal fue ciclohexano. Concluyeron que la naturaleza del soporte influye fuertemente en la distribución de productos, así como los sitios metálicos asociados a centros ácidos del soporte, cuyo efecto sinérgico promueve la actividad de la HDO [61].

Shea et al. [62] realizaron pruebas con una serie de catalizadores de níquel soportados en SBA-15, Al-SBA-15 (con relación Si:Al de 70), gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , titania, entre otros, en la HDO de anisol. Todos mostraron una alta actividad en hidrodeseoxigenación (cercana al 100%). La distribución de productos mostrada se atribuyó a la diferencia en la dispersión de la fase activa sobre cada uno de los soportes y de las propiedades particulares de los mismos. En particular, se realizó énfasis en el efecto de los sitios ácidos, que contribuyeron fuertemente en la hidrogenólisis del anisol, mientras que los sitios metálicos contribuyeron altamente a la hidrogenación de los intermediarios de reacción, terminando en la formación de ciclohexano. Concluyeron que debe existir un buen balance entre buena dispersión de fase activa y acidez del soporte para obtener la mayor actividad posible de hidrodeseoxigenación.



## 4. Metodología y Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el proceso de síntesis y preparación de soportes y catalizadores, así como los métodos de caracterización empleados para su estudio. Además, se describen las condiciones de activación de los catalizadores, así como los parámetros de reacción con los que fueron evaluados. En la figura 19 se muestra el esquema general del procedimiento experimental.



**Figura 19.** Diagrama general de desarrollo experimental del proyecto.



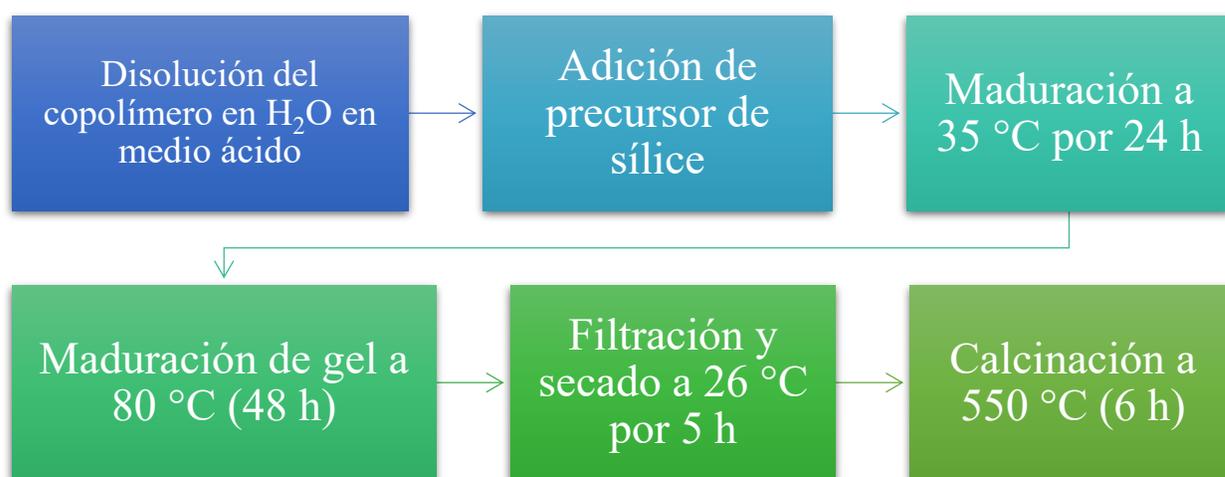
Para la síntesis de los soportes SBA-15 y la serie AISX (Soportes SBA-15 modificados con Al, donde X=relación Si:Al), se utilizaron los reactivos enlistados en la tabla 3 sin purificación adicional.

**Tabla 3.** Características de los reactivos utilizados en la preparación de soportes.

| Reactivos   | Peso Molecular (g/mol) | Pureza (%) | Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | Función                            |
|---|------------------------|------------|-------------------------------|------------------------------------|
| PEO <sub>20</sub> -PPO <sub>70</sub> -PEO <sub>20</sub> | 5750                   | 99         | 1.018                         | Agente direccionante de estructura |
| H <sub>2</sub> O  | 18.0                   | 100        | 1.000                         | Disolvente                         |
| HCl   | 36.5                   | 36.5       | 1.180                         | Medio ácido                        |
| Ortosilicato de tetraetilo                              | 208.3                  | 98         | 0.933                         | Precursor de sílice                |
| Isopropóxido de aluminio                                | 204.2                  | 98         | 1.035                         | Precursor de aluminio              |

#### 4.1 Preparación del soporte SBA-15

Se pesaron 4 g de copolímero Pluronic P123 y se disolvieron en una solución acuosa de HCl 2M con posterior adición del precursor de sílice. Los detalles se resumen en la figura 20.



**Figura 20.** Diagrama simplificado de pasos para la preparación de SBA-15.



## 4.2 Preparación de soportes Al-SBA-15

Previamente se realizaron los cálculos necesarios entre los óxidos de aluminio y silicio, a fin de obtener las relaciones molares de Si:Al propuestas (70, 50 y 30) a partir de los precursores indicados. Los soportes de AISX se sintetizaron por vía hidrotérmica con el método de Yue et al. [42], usando como precursores el isopropóxido de aluminio y ortosilicato de tetraetilo. Ambos precursores se disolvieron en medio ácido (pH=1.5), después se añadieron en sus concentraciones adecuadas de cada uno, a una solución acuosa de PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub> de concentración 0.0046 M, manteniendo agitación constante a 40 °C por 20 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 110 °C manteniéndola durante 24 h (Fig. 21). Después, los sólidos obtenidos (Fig. 22a) se filtraron a vacío (Fig. 22b) y se lavaron con agua desionizada. Finalmente, los soportes se secaron a temperatura ambiente por 24 h y se calcinaron a 550 °C por 5 h para remover el copolímero.



**Figura 21.** Maduración de SBA-15 en autoclave, posterior a la adición de isopropóxido de aluminio.





**Figura 22.** Soporte Al-SBA-15: a) estado posterior a la reacción b) secado y filtración.

### 4.3 Preparación de catalizadores Ni/SBA-15 y NiAISX

El método utilizado en la preparación de los catalizadores de níquel fue la impregnación húmeda incipiente, la cual consiste en saturar los poros de un sólido con un líquido hasta observar su completa retención. El volumen de impregnación fue estimado utilizando agua desionizada y 1 g de cada soporte (Fig. 23). Los volúmenes de impregnación obtenidos se muestran en la tabla 4:

| Soporte | Volumen de impregnación (mL/g) |
|---------|--------------------------------|
| SBA-15  | 2.6                            |
| AIS70   | 2.6                            |
| AIS50   | 1.9                            |
| AIS30   | 1.2                            |

**Tabla 4.** Volumen de impregnación medido para cada soporte



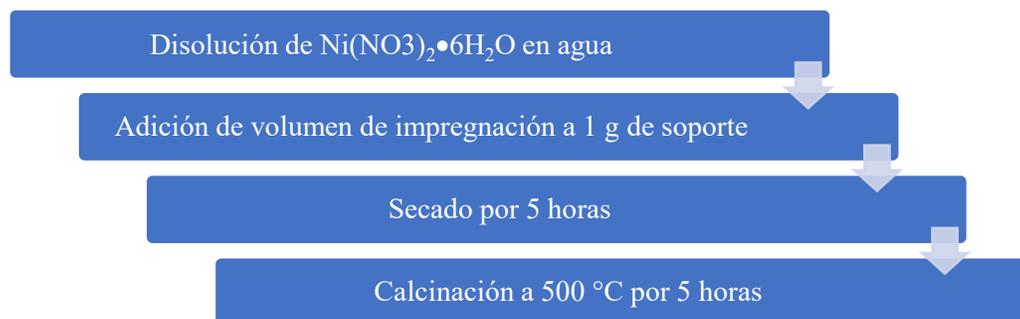


**Figura 23.** Impregnación del soporte con agua desionizada para la medición de volumen de impregnación.

Después de determinar el volumen de impregnación de cada soporte se realizaron los cálculos necesarios para incorporar la carga de níquel deseada (4% en peso) en el volumen de impregnación correspondiente (Fig. 24). Los cálculos de las cargas de precursor de níquel se encuentran en el **Anexo 1**. La preparación del catalizador se resume en la figura 25.



**Figura 24.** Catalizador impregnado sin calcinar.

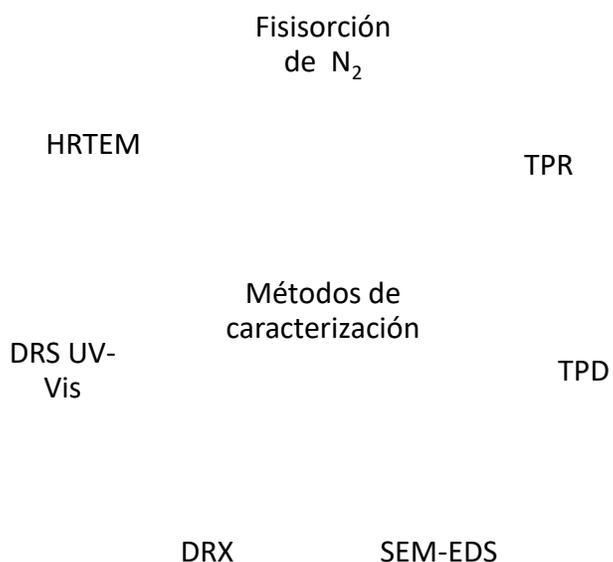


**Figura 25.** Diagrama de preparación de catalizadores.



#### 4.4 Caracterización de catalizadores NiAISX

En este proyecto, se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas y fisicoquímicas para determinar características de la fase activa y su entorno, además de determinar las propiedades texturales tanto de soportes, como de catalizadores. Las técnicas empleadas se resumen en la figura 26.



**Figura 26.** *Métodos de caracterización empleados.*



En la tabla 5, se resume la información a obtener de los soportes y catalizadores sintetizados en el proyecto

**Tabla 5.** Descripción general de las técnicas de caracterización.

| Técnica                       | Información proporcionada  |
|-------------------------------|--|
| Fisisorción de N <sub>2</sub> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Propiedades texturales: isothermas y ciclos de histéresis, área superficial BET, área de microporos y distribución de tamaños de poro.</li> </ul>                         |
| DRX                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• De Polvos: Presencia de fases cristalinas de fase activa.</li> <li>• Ángulos bajos: Comprobación de conservación de la estructura porosa ordenada del soporte.</li> </ul> |
| DRS UV-Vis                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Información de coordinación de níquel y su dispersión en el soporte.</li> </ul>   |
| TPR                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Datos de fuerza de interacción metal-soporte.</li> <li>• Grado y temperaturas de reducción de fase activa.</li> </ul>   |
| TPDA                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuantificación de sitios ácidos y fuerza de estos sitios.</li> </ul>  |
| SEM-EDS                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Composición elemental semicuantitativa de las muestras y su morfología.</li> </ul>  |
| HRTEM                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Confirmación de la estructura de soportes y su conservación en los catalizadores.</li> <li>• Análisis de tamaño de partícula de níquel en los catalizadores.</li> </ul>   |



#### 4.4.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de  $N_2$  es un método ampliamente utilizado para la medición de volumen de poro, diámetro de poro y área superficial específica de los catalizadores que se utilizan como soportes catalíticos y de los catalizadores. Se coloca una celda con sólido a analizar, a la cual se le aplica como pretratamiento un proceso de desgasificación con el fin de remover agua para después efectuar la medición de propiedades texturales.

En la fisisorción de nitrógeno se obtiene una isoterma de adsorción-desorción de la cual se puede obtener información detallada de la estructura porosa del material. Una descripción frecuentemente utilizada para explicar el fenómeno de adsorción en multicapas de un gas en una superficie porosa ideal es mediante la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller (BET) (**Anexo 2**).

Para los catalizadores, la fisisorción permite conocer el cambio de propiedades después de agregar la fase activa sobre el soporte, principalmente si existe una modificación de isoterma, ciclo de histéresis y propiedades texturales como el área superficial activa ( $S_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ), etc.

Las propiedades texturales de SBA-15, y los soportes AISX con sus respectivos catalizadores, fueron determinadas en un analizador automático Micromeritics ASAP 2020 a temperatura de  $N_2$  líquido ( $-197.5\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pevio a las mediciones, las muestras fueron desgasificadas a  $270\text{ }^\circ\text{C}$  (soporte SBA-15 y catalizador Ni/SBA-15) y a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (muestras AISX y NiAISX) por 6 horas ( $P < 10^{-1}\text{ Pa}$ ) y posteriormente se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción. Las áreas específicas fueron determinadas mediante el método BET. El volumen total de poro fue determinado por adsorción de  $N_2$  a presión relativa de 0.98. Las distribuciones de tamaño de poro fueron obtenidas de las isotermas de adsorción-desorción por el método BJH. Los diámetros de mesoporos reportados en el presente trabajo corresponden al punto máximo de las distribuciones de tamaño de poro obtenidas de las ramas de adsorción y desorción de las isotermas, respectivamente. El área de microporos fue estimada utilizando la correlación de t-Harkins y Jura.



#### 4.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X utilizados son producidos por el frenado de electrones de energía alta o por transiciones electrónicas de los electrones presentes en los orbitales internos de los átomos. El fenómeno de la difracción consiste en la dispersión y el curvado, aparente de las ondas, cuando se encuentran con un obstáculo. La longitud de onda asociada a la energía característica de los rayos X es del intervalo entre 0.1 y 100 Å. El compuesto cristalino difracta los rayos X. Un haz de rayos X que pasa a través de una muestra microcristalina genera un patrón de difracción bien definido y característico. La información obtenida se interpreta usando la ley de Bragg, descrita en el **Anexo 3**. La difracción de rayos X se usa para confirmar la identidad de un material cristalino y la composición en el caso de ser una mezcla. Actualmente los difractómetros de rayos X consisten en una fuente de rayos X, una plataforma movable para muestras, un detector de rayos X y una computadora que controla en sistema electrónico asociado al equipo. La fuente de rayos X suele ser Cobre o Molibdeno. Para caracterizar soportes y catalizadores, se utilizan dos modalidades: Difracción de rayos X de polvos ( $3$  a  $80^\circ 2\theta$ ) y en ángulos bajos ( $0.6$  a  $5^\circ 2\theta$ ). En el primer caso, el objetivo es identificar la presencia de fases cristalinas mediante reflexiones en el patrón de difracción, que pueden asignarse de acuerdo con la posición en que se presentan, comparándolos con los ya identificados y reportados en la base de datos. El ancho de pico en las señales está asociado al tamaño del cristal. El límite de detección es para cristales con tamaño superior a los 5 nm. Por otro lado, en ángulos bajos, se obtiene información de distancias interplanares mayores. Dado que estos materiales mesoporosos ordenados presentan un ordenamiento de poros, se puede identificar algún patrón de ordenamiento en este intervalo de medición.

La caracterización por DRX se realizó en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) a velocidad de goniómetro de  $1^\circ (2\theta)$  por minuto.



#### 4.4.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica se aplica a materiales cristalinos en polvo o sólidos amorfos. Se basa en la proyección enfocada del haz UV-Vis en la muestra, donde se refleja, dispersa y transmite a través del material. La información que se obtiene es relativa al entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas tengan la posibilidad de realizar transiciones energéticas, separadas por niveles de energía del orden de la región de UV y/o Vis. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. La intensidad de la señal depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta; por lo que, en estos casos, con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos  $F(R)$ , donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración. Esta función se aplica para sistemas sólidos asumiendo que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción y de dispersión. El análisis por DRS se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis Cary100 VARIAN® adaptado para reflectancia difusa de muestras sólidas a temperatura ambiente.

#### 4.4.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica se utiliza para caracterizar las etapas de reducción de los óxidos metálicos presentes en una muestra. Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos; cada uno de ellos representando el aumento en el consumo de  $H_2$  para llevar a cabo el correspondiente proceso de reducción. Para óxido de níquel(II) másico, la temperatura de reducción es de  $260\text{ }^\circ\text{C}$  y se realiza en una sola etapa (Ec. 1).



Un estudio importante al realizar esta técnica es la determinación del grado de reducción que indica que tan completa es la reducción de especies metálicas en el catalizador (Ec. 2).

$$\alpha_R = \frac{V_{H_2 \text{ consumido}}}{V_{H_2 \text{ consumo teórico}}} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde  $V_{H_2}$  es el volumen de hidrógeno consumido por la muestra.

El análisis de TPR fue realizado en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica. Previo a la caracterización por TPR, las muestras fueron tratadas a 400 °C por 2 h para eliminar agua y no afectar la masa de muestra a medir. Posteriormente, la reducción de las muestras se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de  $H_2:Ar$  (10:90 mol/mol, 50 mL/min).

#### 4.4.5 Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPDA)

Esta técnica se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento lineal de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica el más utilizado.

La temperatura correspondiente al nivel máximo de la señal de desorción es representativa de la fuerza del enlace entre el adsorbato (amoníaco) y la superficie. La aparición de varios máximos se puede interpretar como la existencia de heterogeneidad de la superficie, que en este caso contendría sitios ácidos de diferentes fuerzas. Esta técnica se utiliza para determinar la acidez de ciertos sólidos, habitualmente con amoníaco. De este modo, midiendo la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción se puede obtener información sobre el número total de sitios ácidos y su fuerza. Sin embargo, para una caracterización exhaustiva de la acidez de un material, la técnica TPD puede complementarse con otro tipo de técnicas como la espectroscopía infrarroja de moléculas prueba, ya que el experimento TPD no ofrece información acerca de la naturaleza de los sitios ácidos (Lewis o Brønsted).



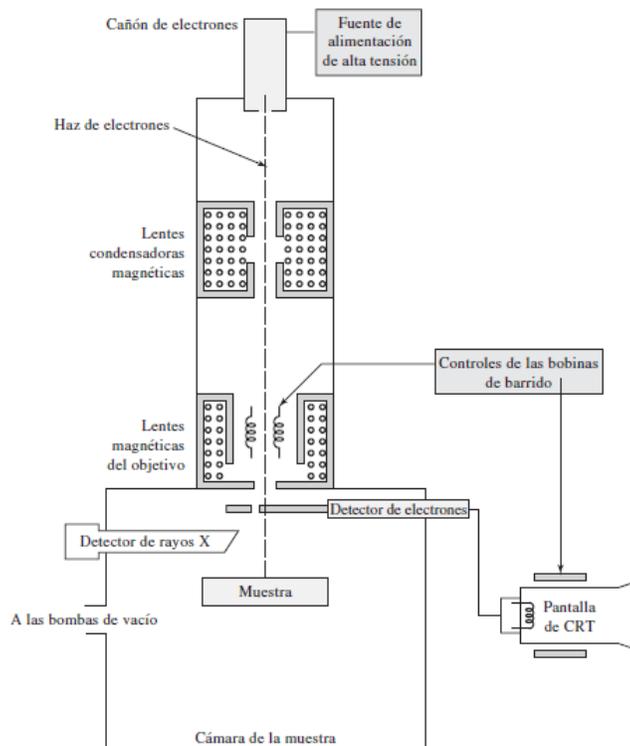
Para el análisis por TPDA, se utilizó el mismo equipo utilizado en el análisis por TPR. Típicamente, 50 mg de muestra fueron pretratados in situ a 500 °C por 30 min con flujo de He para remover agua y otros contaminantes. Posteriormente, las muestras fueron enfriadas a 120 °C y entonces, se hizo pasar una mezcla NH<sub>3</sub>:He (10:90 mol/mol, 20 mL/min flujo) por 30 min.

Después, se hizo pasar un flujo de He (20 mL/min flujo) por 30 min. La desorción de amoniaco se registró en el intervalo de 120° a 500 °C, con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

#### **4.4.6 Análisis elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)**

La técnica SEM, por medio de imágenes de electrones secundarios y retro-dispersados es útil para caracterizar tamaño, topografía, composición y morfología de muestras microscópicas junto con el análisis de imagen, permitiendo hacer un análisis elemental por medio de la energía dispersiva de rayos X (EDS) para determinar la composición cualitativa y semicuantitativa de la muestra. La técnica consiste en barrer una muestra sólida mediante el uso de un haz de electrones. Se producen señales como consecuencia de la interacción de la muestra con el haz de electrones. Las señales son registradas y cuantificadas por un detector. El equipo SEM se muestra en la figura 27.





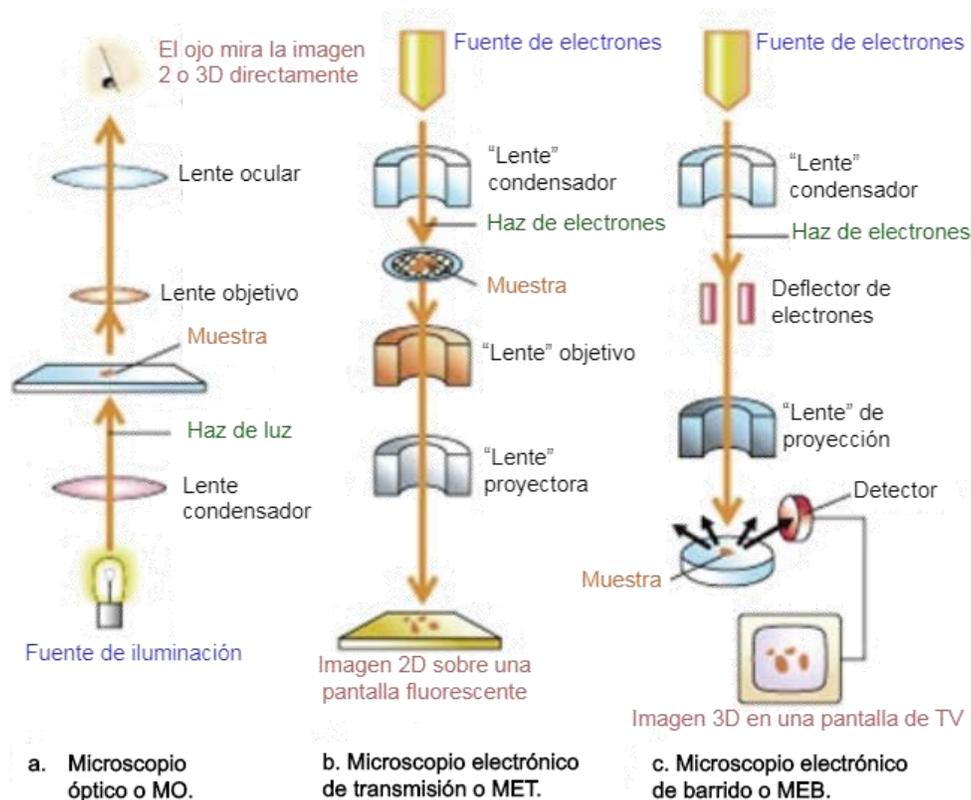
**Figura 27.** Esquema básico de microscopio electrónico de barrido [63].

El haz de electrones se aplica en un plano bidimensional ( $x, y$ ). Primero viaja de manera unidireccional por un eje ( $x$ ) en un punto constante del segundo eje ( $y$ ). Una vez recorrido por completo, cambia de punto para realizar el mismo procedimiento hasta recorrer por completo el segundo eje ( $y$ ) y realizar el proceso en su totalidad. Durante el barrido, se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en una computadora en donde se obtiene una imagen [63]. En el caso de catalizadores heterogéneos, muestra la composición porcentual elemental de la muestra, utilizada frecuentemente para confirmar que el porcentaje deseado de ciertos elementos está presente en el catalizador. El análisis SEM-EDS para la determinación de la composición química de los catalizadores fue realizado en un microscopio JEOL 5900 LV y analizado con el aditamento OXFORD ISIS.



#### 4.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

A diferencia de la microscopía electrónica de barrido (SEM) que proporciona una imagen de la muestra con un aumento de hasta 200,000 veces, y utilizando electrones secundarios como referencia para la obtención de imágenes, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permite obtener una magnificación mayor de un objeto, de hasta un millón de veces y mostrando una mayor resolución en defectos de cristal y tamaños de partícula. Se incide un haz de electrones que pueden ser absorbidos por el objeto, o bien, reflejarse en su superficie. A través de los centros de absorción, las micrografías obtenidas muestran patrones de difracción de electrones de baja energía, mostrando los lugares probables en los que se encuentran partículas de un material disperso y una imagen aumentada del mismo (Fig. 28).



**Figura 28.** Diferencias entre microscopios óptico y electrónico de transmisión y barrido.



De esta manera, se utiliza para observar el nivel de dispersión de los metales sobre el soporte, la morfología del catalizador antes y después de la adición de la fase activa y la determinación de los cambios en el soporte del catalizador como consecuencia de la adición de fase activa. También es posible determinar el tamaño de partícula de fase activa. El análisis por HRTEM de las muestras fue realizado utilizando un microscopio JEOL 2010 (poder de resolución de 1.9 Å). Los sólidos fueron dispersados de forma ultrasónica en heptano y la suspensión fue recolectada en una rejilla de cobre cubierta en carbono.

#### 4.6 Evaluación de actividad catalítica

Antes de realizar las pruebas de actividad catalítica, los catalizadores oxidados se redujeron en un reactor tubular en forma de U, a 400 °C por 4 h utilizando una mezcla H<sub>2</sub>:Ar 30:70. Al terminar la reducción, el catalizador característicamente grisáceo se tornó más oscuro. Una vez que se obtuvo Ni en estado metálico (reducido), se utilizó en las reacciones de hidrotratamiento. Para identificar a los catalizadores, se asignó la nomenclatura mostrada en la tabla 6:

**Tabla 6.** Nomenclatura utilizada para la descripción de los catalizadores.

| Muestra                               | Nomenclatura |
|---------------------------------------|--------------|
| 4Ni/SBA-15                            | Ni/SBA-15    |
| 4Ni/AIR70SBA-15 (Rel. Molar Si:Al=70) | NiAIS70      |
| 4Ni/AIR50SBA-15 (Rel. Molar Si:Al=50) | NiAIS50      |
| 4Ni/AIR30SBA-15 (Rel. Molar Si:Al=30) | NiAIS30      |



### 1.6.1 Reacción de hidrogenación de naftaleno

La reacción se llevó a cabo con 50 mL de la solución modelo, 0.10 g de catalizador activado y presión inicial de 50 Bar de H<sub>2</sub>, en un reactor tipo Batch a 300 °C con agitación constante durante 6 horas (Fig. 29). La solución modelo consistió de naftaleno 0.06 M en hexadecano. Se tomaron alícuotas de la mezcla reaccionante cada quince minutos durante la primera hora, cada media hora durante la segunda hora y finalmente cada hora. El análisis de las muestras se realizó utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo GC 6890 equipado con un detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés) y una columna capilar HP-1 de 50 m. Los cromatogramas se integraron con el software ChemStation Plus, para la cuantificación de productos y reactantes en función de sus tiempos de retención.

### 4.6.2 Reacción de hidroxigenación de anisol

En cada prueba de HDO, se utilizaron 50 mL de anisol 0.36 M en hexadecano, la reacción se llevó a cabo con una presión inicial de 34 bar de H<sub>2</sub> en un reactor tipo Batch a 280 °C y 500 rpm durante 6 horas, en las cuales se tomaron alícuotas de la mezcla reaccionante cada quince minutos por la primera hora, cada media hora durante la segunda hora y finalmente cada hora para determinar el avance de reacción (Fig. 29).





**Figura 29.** Fotografía del sistema de reacción utilizado en HID de naftaleno y HDO de anisol.



## 5. Análisis y discusión de resultados

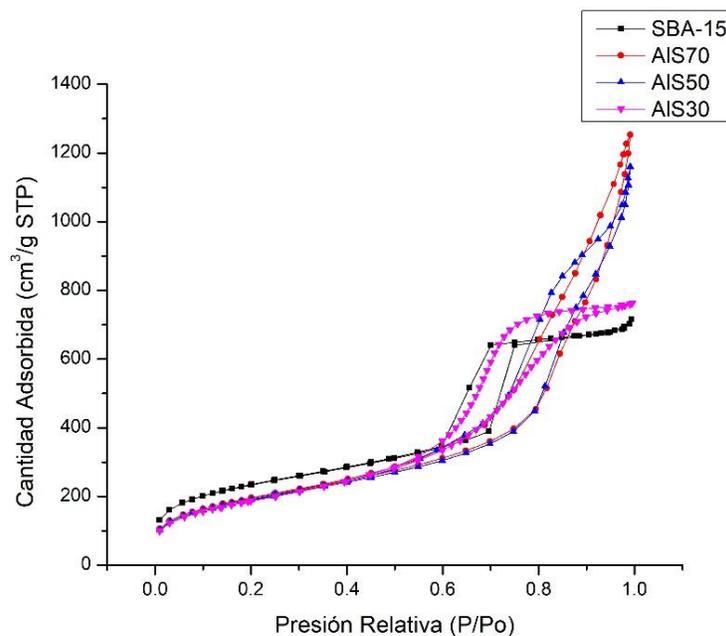
### 5.1 Resultados de caracterización

#### 5.1.1. Fisisorción de nitrógeno

En primer lugar, se abordan los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción, seguido de un análisis general de distribución de tamaño de poro y finalizando con propiedades texturales obtenidas para cada uno de los materiales mesoporosos sintetizados.

##### 5.1.1.1 Isotermas de adsorción-desorción

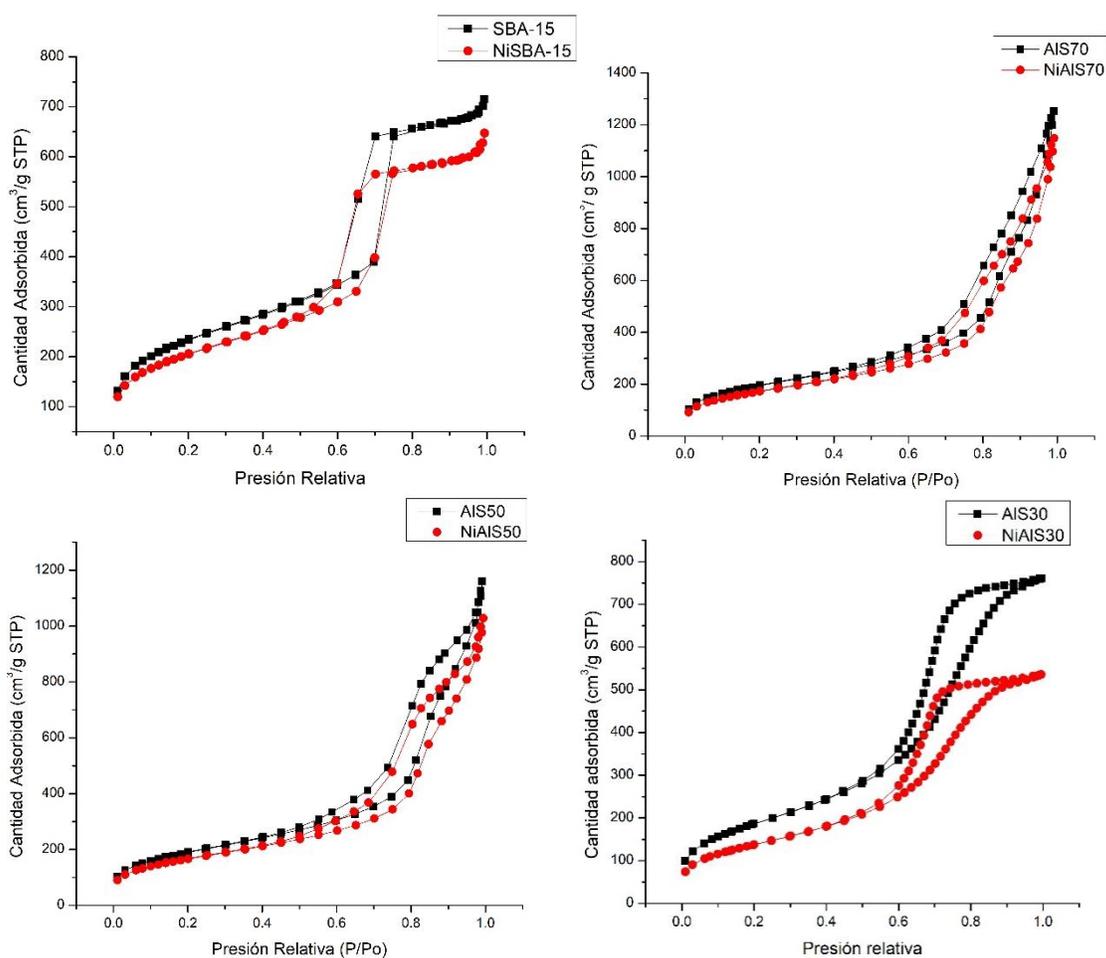
Para los soportes sintetizados, las isotermas (Anexo 2) fueron de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, característico de sólidos mesoporosos, pero con distintos ciclos de histéresis (Fig. 30). El soporte SBA-15 presentó un ciclo de histéresis tipo H1 característico de materiales con poros cilíndricos uniformes; mientras que los soportes modificados con aluminio presentaron diferentes características de acuerdo con la cantidad de aluminio incorporada.



**Figura 30.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes.



Tanto el soporte AIS70 como AIS50, presentaron un ciclo de histéresis tipo H1 combinado con H3, donde el último corresponde a poros de rendija no uniformes. La diferencia en estos dos soportes radica en el proceso de desorción del gas, debido al diámetro en la salida de los poros. A diferencia de estos, el soporte AIS30 muestra una isoterma similar a la que se obtiene para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un ciclo de histéresis tipo H2 característico de poros en forma de gota. Este tipo de histéresis se presenta en materiales con una distribución de tamaño de poro amplio y una morfología no muy bien definida [64, 65]. Es posible que el arreglo ordenado haya colapsado por la cantidad de aluminio adicionada, mostrando una isoterma que engloba una combinación de estructuras tipo SBA, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 31.** *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para cada soporte sintetizado con su respectivo catalizador: a) SBA-15 y Ni/SBA-15, b) AIS70 y NiAIS70, c) AIS50 y NiAIS50, d) AIS30 y NiAIS30.*

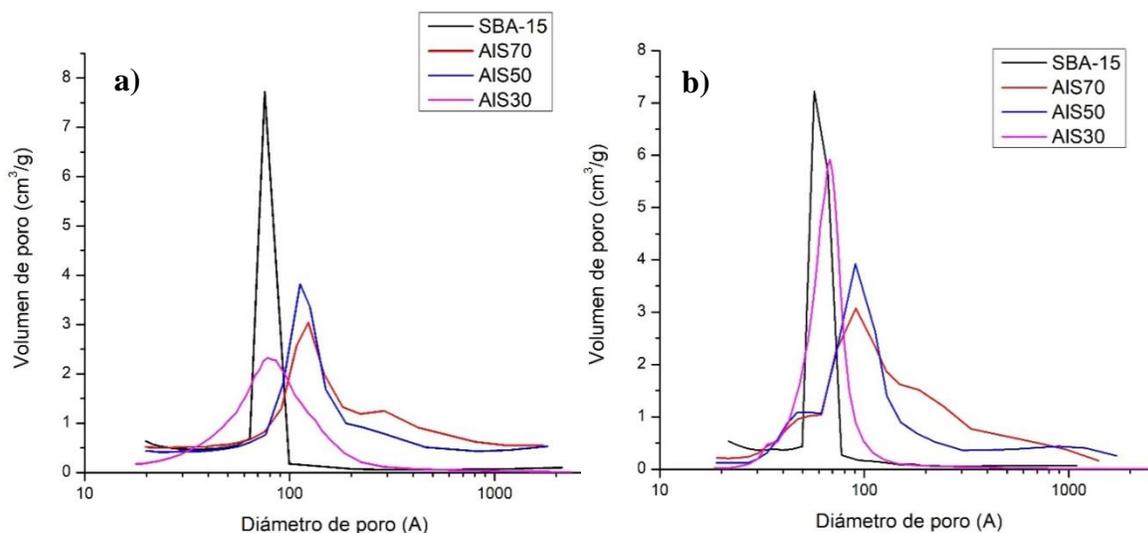


Las isothermas de adsorción-desorción para cada soporte con su respectivo catalizador (Fig. 31) muestran que la incorporación de níquel en cada soporte no afectó la forma de la isoterma; por lo tanto, los catalizadores preparados conservan las características de mesoporos.

En todos los casos, los catalizadores presentaron una disminución del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido, lo que se debe a un aumento de la densidad del material.

### 5.1.1.2 Distribuciones de tamaño de poros

Las distribuciones de tamaño de poro de soportes y catalizadores se presentan en la figura 32. En todos los soportes, en la etapa de adsorción, se obtuvo una distribución monomodal, donde el máximo corresponde a la mayor cantidad de poros con ese diámetro. El tamaño de poro incrementa de acuerdo con el siguiente orden: SBA-15 < AIS30 < AIS50 < AIS70. En estos dos últimos soportes, el tamaño de poro promedio superó los 100 Å.



**Figura 32.** Perfil de distribución de tamaño de poro de soportes. a) adsorción, b) desorción.



Mientras que, la distribución de tamaño de poro durante la desorción indica que los soportes AIS50 y AIS70 presentan un comportamiento bimodal asociado a poros con entrada de menor tamaño. Esta distribución se homogeniza y presenta un mayor intervalo de tamaños de poro conforme se disminuye la cantidad de aluminio.

### 5.1.1.3 Propiedades texturales

En la tabla 7 se presentan las propiedades texturales determinadas a partir de las mediciones de fisorción de N<sub>2</sub>. En todos los soportes y catalizadores, se observa una diferencia notable al comparar tamaños de poro de adsorción y desorción. Esto indica que existe una irregularidad de diámetro a lo largo de los canales mesoporosos. Los soportes AISX mostraron diámetros de poro mayores que los obtenidos para SBA-15; adicionalmente, se observó una disminución en el área superficial BET de 15.6, 17.8 y 25.9 % para los soportes AIS70, AIS50 y AIS30, respectivamente.

**Tabla 7.** Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

| Muestra   | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | S <sub>μ</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | V <sub>p</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | D <sub>p<sub>ads</sub></sub><br>(Å) | D <sub>p<sub>des</sub></sub><br>(Å) |
|-----------|---|---------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| SBA-15    | 839                                     | 152                                   | 1.06                                   | 76                                  | 57                                  |
| Ni/SBA-15 | 737                                     | 120                                   | 0.94                                   | 76                                  | 56                                  |
| AIS70     | 708                                     | 44                                    | 1.68                                   | 123                                 | 48, 91                              |
| NiAIS70   | 627                                     | 22                                    | 1.53                                   | 116                                 | 48, 91                              |
| AIS50     | 690                                     | 36                                    | 1.57                                   | 116                                 | 48, 91                              |
| NiAIS50   | 605                                     | 20                                    | 1.37                                   | 116                                 | 48, 91                              |
| AIS30     | 622                                     | -                                     | 0.94                                   | 80                                  | 68                                  |
| NiAIS30   | 590                                     | -                                     | 0.91                                   | 76                                  | 66                                  |

El diámetro de poro de adsorción obtenido en AIS50 y AIS70 fue similar, mientras que al comparar estos soportes con AIS30, se observa una diferencia significativa.

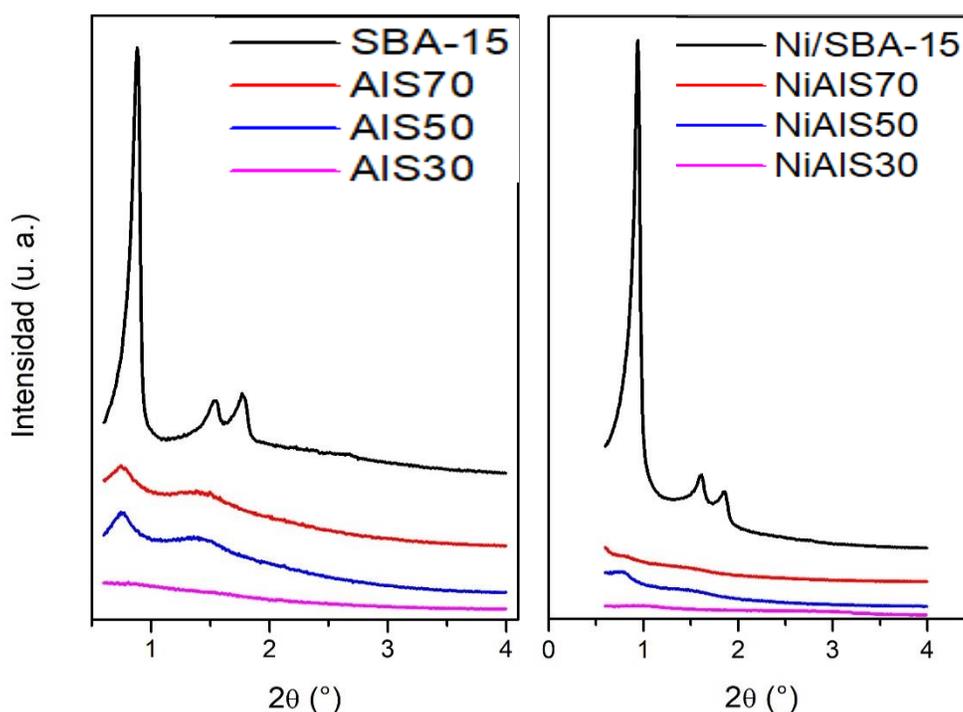


La similitud mostrada en AIS50 y AIS70 se puede atribuir a las condiciones en las que fueron preparadas. El soporte AIS30, al presentar una isoterma distinta a las obtenidas para AIS50 y AIS70, se espera que presentara diferentes características de los poros. En general, los soportes sintetizados presentan altas áreas superficiales, adecuadas para propiciar una buena dispersión de níquel.

## 5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

### 5.1.2.1 DRX de ángulos bajos

El análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos presentado en la figura 33 muestra para el caso de SBA-15, tres señales definidas con los máximos en aproximadamente a  $0.9$ ,  $1.6$  y  $1.8^\circ$  ( $2\theta$ ), las cuales corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) característicos del ordenamiento hexagonal de poros de SBA-15 [70].



**Figura 33.** Resultados de difracción de rayos X de ángulos bajos sobre los materiales de estudio.



En todos los casos, el plano (1 0 0) es el más intenso. En los soportes AIS70 y AIS50, las señales de (1 0 0) aún se observan, aunque con un corrimiento a ángulos menores. Esto indica que el arreglo hexagonal se ha conservado.

Caso contrario, el soporte AIS30 no presentó estas señales características, por lo que el material no presentó el ordenamiento hexagonal de poros. A partir de estas reflexiones, se puede estimar el valor de parámetro de celda “a” en una celda unitaria hexagonal, además del espesor de pared de cada soporte utilizando los valores de diámetro de poro determinados durante la fisisorción de N<sub>2</sub>. Para ello, primero se determinó la distancia interplanar que generó la reflexión en el plano (1 0 0) mediante la Ley de Bragg, posteriormente, se aplica la ecuación 3 para determinar el parámetro de celda.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d_{(h k l)} \quad (\text{Ec. 3})$$

En donde:

- d es la distancia interplanar
- h, k, l son los índices de Miller correspondientes

Así, para el caso de Ni/SBA-15 se obtuvo:

$$a = 2 \cdot \frac{d_{(100)}}{\sqrt{3}} = 2 \cdot \frac{(0.95 \text{ \AA})}{\sqrt{3}} = 107 \text{ \AA} \quad (\text{Ec. 4})$$

El cálculo de espesor de pared ( $\delta$ ) fue calculado de la diferencia entre el parámetro de celda y el diámetro de poro. Se tomó el diámetro de poro en la desorción debido a que presentaba un comportamiento más homogéneo con respecto al mostrado en el diámetro de poro en la adsorción.

En la tabla 8 se presentan los cálculos para los soportes y catalizadores que presentaron arreglo hexagonal. En todos los casos la longitud de onda fue de 0.154 nm.



**Tabla 8.** Cálculo de parámetro de celda “a” y espesor de pared “ $\delta$ ”.

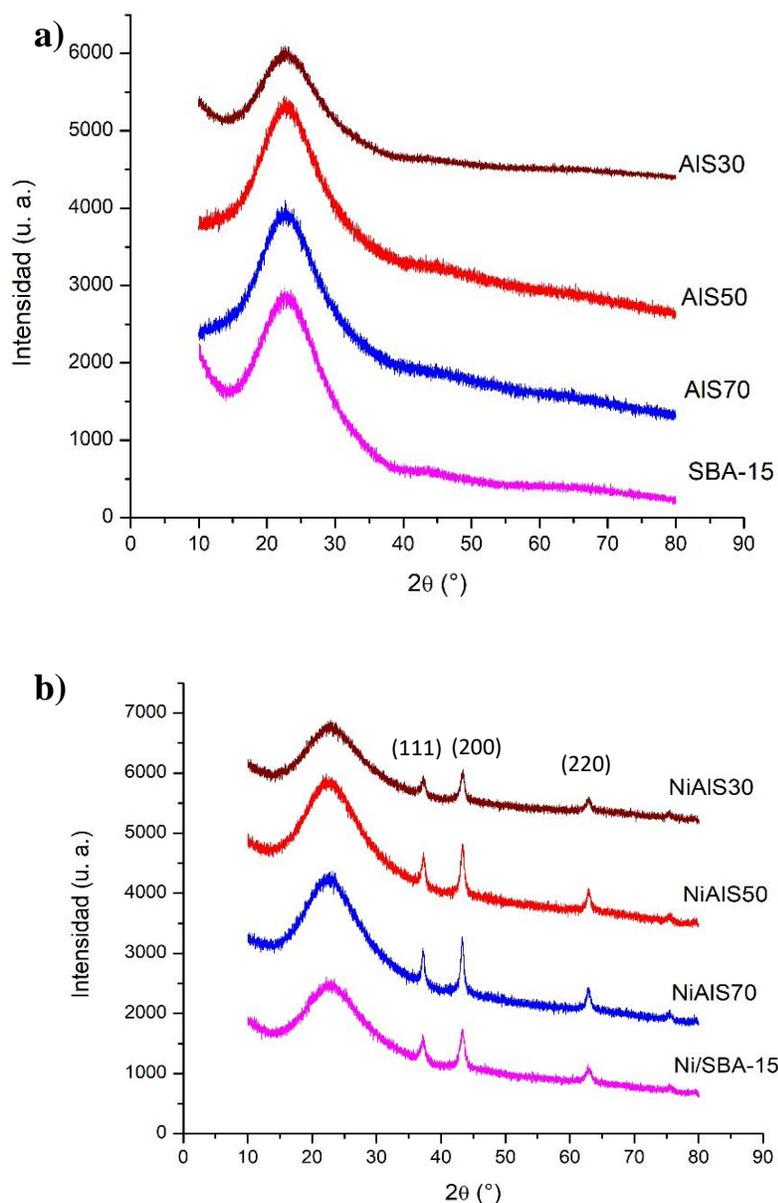
| Material  | $2\theta$ | d (Å)  | a(Å) | Dp(Å) | $\delta$ (Å) |
|-----------|-----------|--------|------|-------|--------------|
| SBA-15    | 0.88      | 100    | 116  | 57    | 59           |
| AlS70     | 0.75      | 118    | 136  | 91    | 45           |
| AlS50     | 0.75      | 118    | 136  | 91    | 45           |
| AlS30     | -         | -      | -    | -     | -            |
| Ni/SBA-15 | 0.95      | 93     | 107  | 56    | 51           |
| NiAlS70   | 0.77      | 115    | 127  | 91    | 36           |
| NiAlS50   | 0.77      | 114.59 | 131  | 91    | 40           |
| NiAlS30   | -         | -      | -    | -     | -            |

Con la comparación entre los patrones de difracción de rayos X en ángulos bajos de los soportes y catalizadores y el parámetro de celda calculado para cada uno, se puede afirmar que la estructura original del soporte se conservó después de agregar Ni, pues no se aprecia un cambio significativo en el parámetro de celda después de la impregnación. En los soportes modificados, la intensidad de la señal (1 0 0) fue de menor intensidad con respecto a SBA-15, y comparando los soportes AlS50 y AlS70, AlS50 tiene una ligera intensidad mayor a AlS70, la cual es relativa a la población de poros con arreglo hexagonal. Observando el valor obtenido del parámetro de celda “a”, se puede apreciar un valor más alto tanto en los soportes AlS50 y AlS70 con respecto a SBA-15, como en los catalizadores NiAlS70, NiAlS50 en comparación con Ni/SBA-15. De la misma manera, el espesor de pared calculado para los soportes AlSX, muestra un adelgazamiento en las paredes de los poros, debido al aumento de diámetro de poro en la desorción con respecto a SBA-15 y Ni/SBA-15. Los valores correspondientes a AlS70 y AlS50 son similares, mostrando que la variación en estas proporciones de aluminio no es la responsable de modificar la distancia entre poro y poro. No se realizó ningún cálculo para el soporte AlS30, ni su catalizador homólogo, ya que las pruebas de fisisorción no sustentan el hecho de que este soporte presente el mismo ordenamiento hexagonal de poros.



### 5.1.2.2 DRX de polvos

En la figura 34a se presentan los patrones de difracción de rayos X de polvos de soportes. En el caso de SBA-15, se observa una banda en el intervalo de  $15^\circ$  a  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) sin alguna otra señal en ángulos inferiores o superiores a este intervalo. Esta banda corresponde a la sílice amorfa característica del SBA-15 y se mantiene en los soportes AIS70 y AIS50.



**Figura 34.** Señales obtenidas de DRX de polvos: a) soportes b) catalizadores.



Para el soporte AIS30, la intensidad de esta banda disminuye, lo que indica que el predominio de especies de sílice amorfa en el soporte también disminuye.

Al agregar níquel, los catalizadores mostraron tres señales nuevas en  $37.5^\circ$ ,  $43.3^\circ$  y  $61.1^\circ$  ( $2\theta$ ), las cuales corresponden a la fase cristalina de NiO (Fig. 34b). Al ser señales muy definidas y estrechas, se puede inferir que el tamaño de los cristales que originan esas señales es superior a 5 nm, que es el límite de detección de la técnica. Utilizando la ecuación de Scherrer (**Anexo 3**) se calculó el tamaño de cristal promedio en cada catalizador, reportado en la tabla 9.

**Tabla 9.** Tamaño promedio de cristal de NiO calculado a partir de las señales obtenidas en DRX.

| Catalizador | Tamaño de cristal (nm) |
|-------------|------------------------|
| Ni/SBA-15   | 10                     |
| NiAIS70     | 20                     |
| NiAIS50     | 19                     |
| NiAIS30     | 15                     |

Con el catalizador Ni/SBA-15 se obtuvieron cristales de ~10 nm de NiO, mientras que con AIS70, AIS50 y AIS30 se obtuvieron cristales de mayor tamaño. La adición de aluminio al soporte provocó un aumento de tamaño de las partículas de NiO. El catalizador NiAIS30 posee un tamaño de cristal de NiO distinto a los de AIS70 y AIS50, dado que la interacción metal-soporte es mayor con respecto a los otros dos soportes, modificando el tamaño de los cristales.

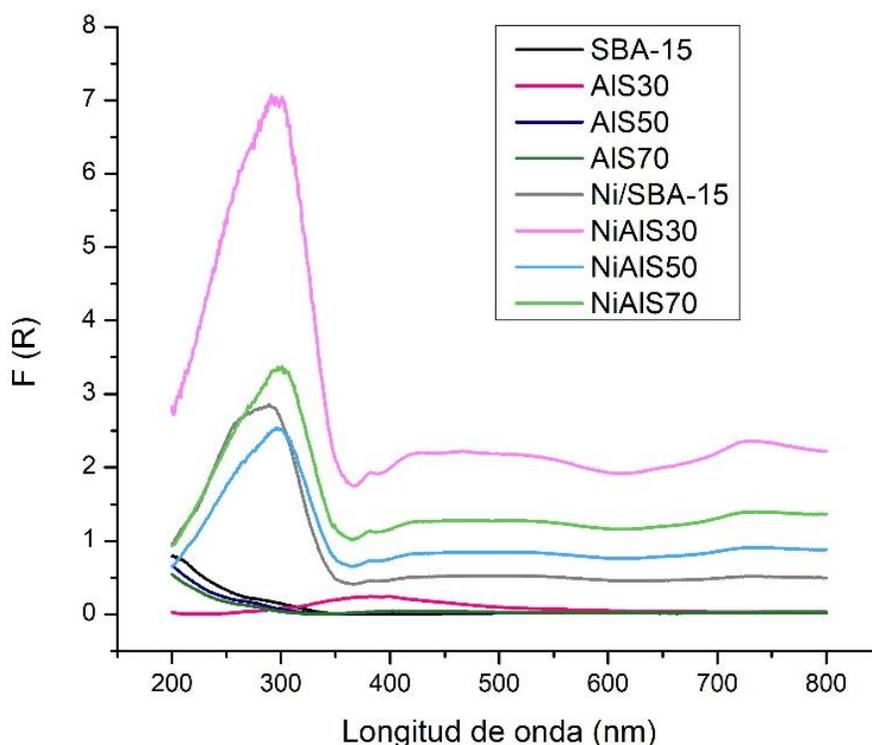
### 5.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

En la Fig. 35 se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para soportes y catalizadores oxidados. Se aprecia que los soportes sintetizados no presentan absorciones importantes en la región UV-Vis. Por otro lado, los catalizadores muestran una absorción en el intervalo de 200 a 350 nm. Este intervalo de bandas de absorción se presenta comúnmente para níquel en coordinación octaédrica, debido a la transferencia de carga del ligando al metal (2P



Oxígeno → Eg Níquel) [69]. La región donde se presente el máximo de absorción puede asociarse al grado de dispersión de Ni, ya que en un material de NiO en fase volumétrica la absorción se presenta en 280 nm [73]. Se tiene entonces que el grado de dispersión de Ni tanto en Ni/SBA-15 y en NiAIS50, NiAIS70 y NiAIS30 es muy similar. En el mismo intervalo, Ni/SBA-15, NiAIS50 y NiAIS70 muestran señales de intensidad similar. NiAIS30 muestra la señal más intensa de las cuatro, pero en el mismo intervalo de longitud de onda (Fig. 35).

La absorción registrada debido a la transición electrónica se presenta en aproximadamente la misma longitud de onda para todos los catalizadores. Esto implica que no hay una variación de energía de borde, y, en consecuencia, tampoco en el grado de dispersión de Ni entre los catalizadores Ni/SBA-15 y la serie NiAISX. A partir de estos resultados, se puede interpretar que existen especies de níquel octaédrico en todos los catalizadores preparados, y se concluye que la adición de aluminio al soporte no contribuye a incrementar la dispersión de níquel de manera significativa.

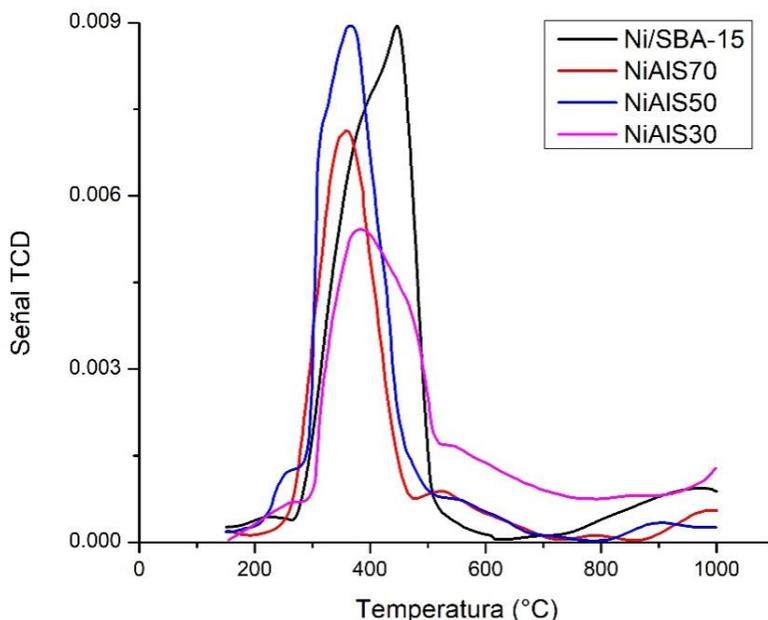


**Figura 35.** Espectros de reflectancia difusa DRS UV-Vis para todos los materiales.



### 5.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los termogramas obtenidos correspondientes a los catalizadores se muestran en la figura 36. Cabe mencionar que los soportes no presentan un perfil de reducción considerable en el intervalo del estudio, por lo que los consumos de hidrógeno en los perfiles de reducción se atribuyen a la reducción de  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Figura 36.** Perfiles de reducción de las especies metálicas en cada catalizador.

El catalizador de referencia (Ni/SBA-15), presentó un perfil de reducción amplio con especies que se reducen en un intervalo desde 250 a 500 °C. Dado que se trata de una sola etapa de reducción, el amplio intervalo es indicativo de especies de NiO con diferentes grados de aglomeración. A su vez, la serie de catalizadores con soportes modificados con aluminio presentan menores temperaturas de reducción, encontrando mayor homogeneidad de especies de níquel al utilizar los soportes AIS70 y AIS50, cuya principal diferencia radica en el número de especies que se reduce (intensidad de pico), siendo mayor en el catalizador NiAIS50.

Por otro lado, el catalizador NiAIS30 muestra un comportamiento de reducción similar al catalizador de referencia, que corresponde a la presencia de NiO con



diferentes grados de aglomeración. Se aprecia también que NiAIS30 aún se reduce con menor homogeneidad con respecto a sus homólogos NiAIS70 y NiAIS50 (Tabla 10) requiriendo en promedio de una temperatura mayor de reducción. Una mayor interacción entre el metal ( $Ni^{2+}$ ) y el soporte (Ni/SBA-15 o AISBA-15) es la principal característica responsable del aumento la temperatura de reducción, y de acuerdo con los termogramas, la incorporación de aluminio favorece la disminución de temperatura de reducción de níquel en el catalizador.

**Tabla 10.** Temperaturas de reducción obtenidas por el estudio.

| Catalizador | Temperatura de reducción (°C) |
|-------------|-------------------------------|
| Ni/SBA-15   | 446                           |
| NiAIS70     | 358                           |
| NiAIS50     | 364                           |
| NiAIS30     | 380                           |

Con base en estos resultados, se observó que la incorporación de aluminio, aún en bajas cantidades, favorece la reducción de NiO a temperaturas más bajas.

#### 5.1.4.1 Consumo total de hidrógeno

La tabla 11 muestra los resultados del consumo de hidrógeno determinados de las pruebas de TPR. Para determinar el consumo teórico de hidrógeno, se calculó la cantidad estequiométrica por cada mmol de NiO presente en los catalizadores.



**Tabla 11.** Consumos de hidrógeno por los catalizadores de Ni y su respectivo grado de reducción calculado en mL/g.

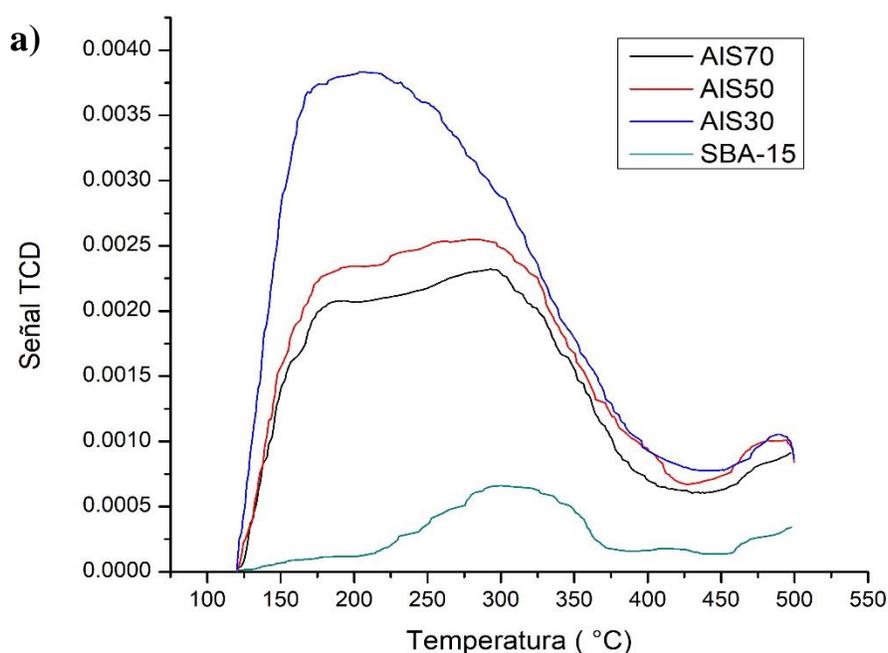
| Catalizador | %Ni (calculado) | %NiO  | mmol H <sub>2</sub> /gcat | Consumo Experimental | Consumo Teórico | Grado de reducción |
|-------------|-----------------|-------|---------------------------|----------------------|-----------------|--------------------|
| Ni/SBA-15   | 4.5             | 5.727 | 0.7667                    | 17.543               | 18.757          | 0.94               |
| NiAIS70     | 3.8             | 4.836 | 0.6474                    | 14.149               | 15.839          | 0.89               |
| NiAIS50     | 3.9             | 4.963 | 0.6645                    | 15.792               | 16.256          | 0.97               |
| NiAIS30     | 4.3             | 5.472 | 0.7326                    | 13.190               | 17.924          | 0.74               |

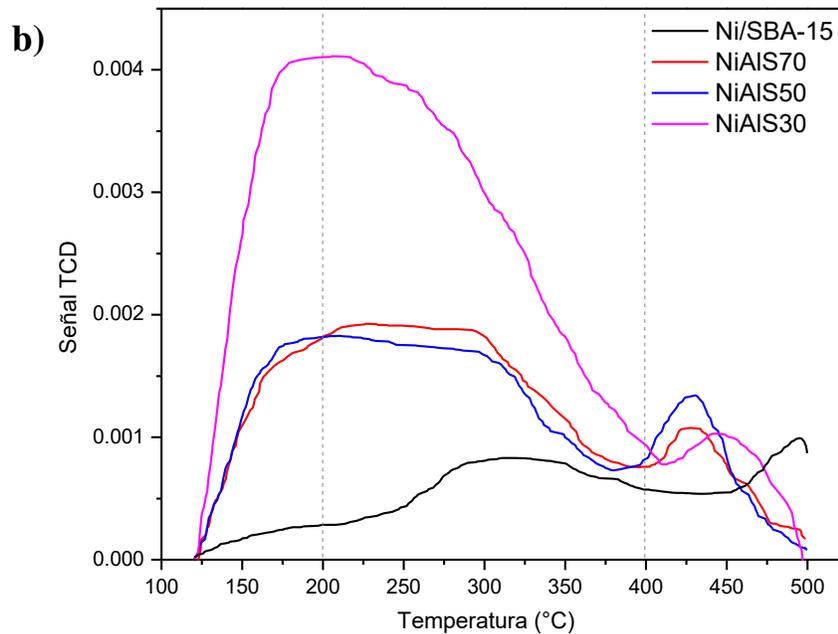


De acuerdo con los valores de grado de reducción calculados, la facilidad para reducir las especies de NiO incrementa de la forma: NiAIS30 < NiAIS70 < Ni/SBA-15 < NiAIS50.

### 5.1.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Los termogramas de desorción de amoníaco de los catalizadores se presentan en la figura 37. De la serie de catalizadores preparados, se observó que el catalizador NiAIS30 presentó la mayor cantidad de amoníaco desorbido, mientras que el catalizador de referencia Ni/SBA-15 fue de acidez más baja entre todos los catalizadores.





**Figura 37.** Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada. a) soportes b) catalizadores

En los catalizadores que contienen aluminio en el soporte, se observó que la cantidad de amoníaco desorbido incrementó principalmente para los sitios de fuerza ácida débil e intermedia (regiones de 120 a 200 °C y de 200 a 400 °C respectivamente) en comparación con el catalizador de referencia.



### 5.1.5.1 Número de sitios ácidos

La tabla 12 muestra la cantidad de amoníaco desorbido en soportes y catalizadores en los 3 intervalos de temperatura estudiados.

**Tabla 12.** Cantidad de sitios ácidos determinada en el estudio de TPDA de soportes y catalizadores.

| Catalizador | 120-200 °C<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | 200-400 °C<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | 400-500 °C<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | TOTAL |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| SBA-15      | 5.0                                 | 41.4                                | 12.1                                | 58.5  |
| Ni/SBA-15   | 10.4                                | 56.7                                | 33.1                                | 100.2 |
| AIS70       | 82.1                                | 206.0                               | 55.0                                | 343.1 |
| NiAIS70     | 58.1                                | 155.8                               | 35.8                                | 249.7 |
| AIS50       | 73.6                                | 196.4                               | 12.1                                | 282.1 |
| NiAIS50     | 64.9                                | 148.7                               | 42.4                                | 256.0 |
| AIS30       | 107.8                               | 208.2                               | 29.7                                | 345.7 |
| NiAIS30     | 115.9                               | 231.1                               | 31.6                                | 378.6 |

Así, se observa que los catalizadores NiAIS70 y NiAIS50 presentaron menor cantidad de sitios ácidos que los soportes mismos, indicando que algunos sitios del soporte son bloqueados por la incorporación de níquel, mientras que los catalizadores Ni/SBA-15 y NiAIS30 presentaron un aumento en la cantidad de sitios ácidos respecto a sus soportes, principalmente en los sitios de fuerza intermedia, que en su totalidad presentaron un incremento del 71.3 % y 9.5 %, respectivamente.

Por otro lado, la cantidad de sitios ácidos totales en el catalizador NiAIS50 disminuyó en menor medida que en el catalizador NiAIS70 en comparación con sus soportes (9.3 % y 27.2 % respectivamente).

Estos resultados también concuerdan con el tamaño de cristal registrado en DRX, donde los catalizadores con menor tamaño de cristal NiO presentaron un aumento significativo de acidez (Ni/SBA-15 y NiAIS30) mientras que, con tamaños de cristal grandes, la acidez de los catalizadores disminuyó (NiAIS70 y NiAIS50).

De igual manera, la interacción metal-soporte observada por TPR puede influir en este comportamiento, ya que un menor tamaño de cristal puede derivar de una alta



interacción con el soporte. Finalmente, en el catalizador NiAIS30 predominan las características ácidas del soporte; mientras que el aumento de acidez observado en Ni/SBA-15 respecto al soporte SBA-15, se debe enteramente a la deposición de níquel.

### 5.1.6 Análisis elemental por SEM-EDS

En las tablas 13 y 14, se presenta la composición porcentual elemental de cada uno de los soportes y catalizadores sintetizados. De acuerdo con la relación observada de aluminio y sus cálculos respectivos de porcentaje en peso en el soporte, se realizó la comparación de datos teóricos con los experimentales (tabla 11), obteniendo valores similares a los esperados.

**Tabla 13.** Comparación de los valores teóricos y experimentales el contenido de Al en los soportes y comparación de relación Si/Al calculada con la obtenida.

| Soporte | Composición % de Al |              | Relación Si/Al |              |
|---------|---------------------|--------------|----------------|--------------|
|         | Teórica             | Experimental | Teórica        | Experimental |
| AIS70   | 1.54                | 1.51         | 70             | 73           |
| AIS50   | 2.16                | 2.01         | 50             | 52           |
| AIS30   | 3.60                | 3.59         | 30             | 31           |

**Tabla 14.** Composición química porcentual en peso de soportes y catalizadores.

| Muestra          | Si (%) | O (%) | Al (%) | Ni (%) |
|------------------|--------|-------|--------|--------|
| <b>SBA-15</b>    | 46.7   | 53.3  | -      | -      |
| <b>AIS70</b>     | 44.2   | 54.3  | 1.5    | -      |
| <b>AIS50</b>     | 38.8   | 59.2  | 2.0    | -      |
| <b>AIS30</b>     | 39.0   | 57.4  | 3.6    | -      |
| <b>Ni/SBA-15</b> | 40.8   | 55.1  | -      | 4.1    |
| <b>NiAIS70</b>   | 39.5   | 55.3  | 1.3    | 3.9    |
| <b>NiAIS50</b>   | 39.1   | 55.4  | 1.6    | 3.9    |
| <b>NiAIS30</b>   | 37.2   | 54.9  | 3.7    | 4.2    |

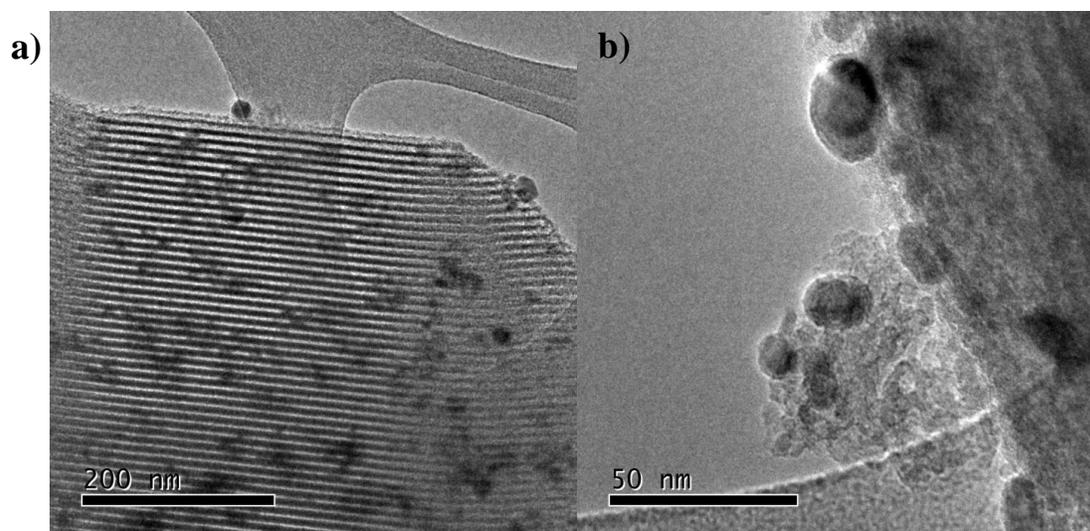


Mientras que, en el caso de los catalizadores se pudo estimar la cantidad de níquel depositado en cada uno de los catalizadores, notando que los valores obtenidos son cercanos a los valores teóricos pretendidos. A su vez, la cantidad de aluminio deseada en el soporte también coincidió con las proporciones calculadas, demostrando una correcta incorporación de aluminio en el soporte con la metodología hidrotérmica.

### 5.1.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las micrografías de los catalizadores reducidos se presentan en las figuras 38-42.

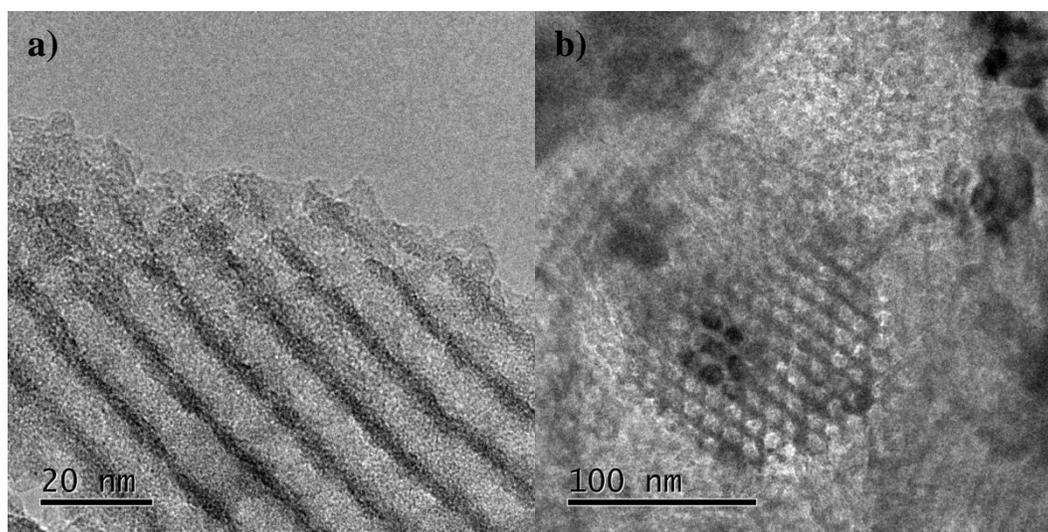
En la figura 38a, se muestra la micrografía del catalizador Ni/SBA-15 en corte longitudinal, donde se aprecian los canales cilíndricos característicos del soporte SBA-15. Se observan también partículas de Ni en su interior. En la figura 38b, se muestran las partículas dispersas en el catalizador Ni/SBA-15.



**Figura 38.** a) Ordenamiento de canales mesoporosos del catalizador 4Ni/SBA-15. b) Partículas de Ni en el catalizador 4Ni/SBA-15.

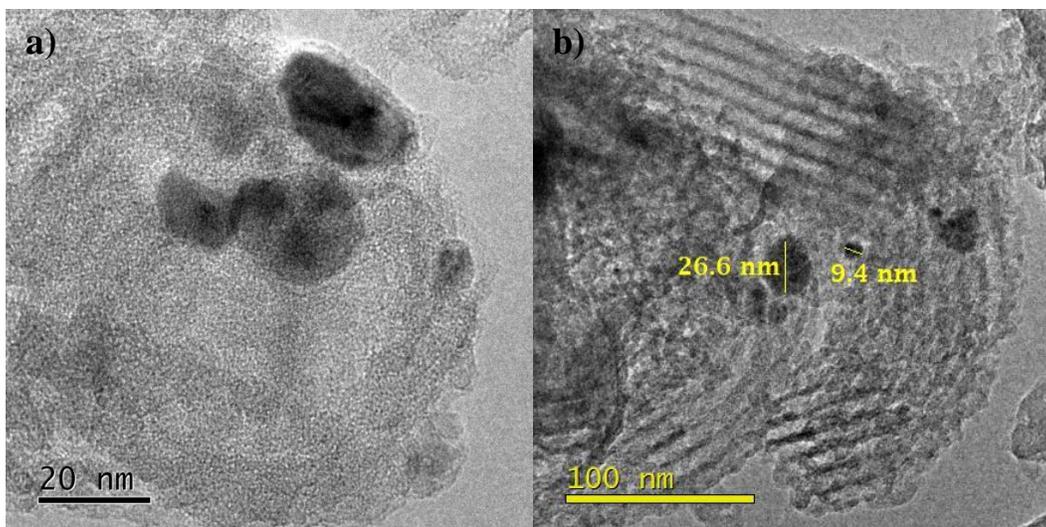


En la figura 39a se observa la micrografía de NiAIS50 en corte longitudinal del soporte SBA-15 donde se aprecian los canales cilíndricos característicos; además del arreglo hexagonal de poros. Por otro lado, en la figura 39b se observan partículas de níquel de tamaño aproximado a 18 nm, de acuerdo con lo que se determinó por DRX para el catalizador NiAIS50. Se observa también que algunas partículas de níquel se encuentran bloqueando la entrada de los poros. En la figura 39 se aprecia la estructura ordenada del soporte NiAIS50 después de la impregnación de níquel, demostrando que el soporte modificado con aluminio se preparó con éxito mediante la síntesis hidrotérmica. En la figura 40 se observan las partículas de Ni dispersas en el soporte con mayor claridad. En la figura 41, las micrografías correspondientes a NiAIS30 muestran una deformación importante en la estructura del SBA-15.



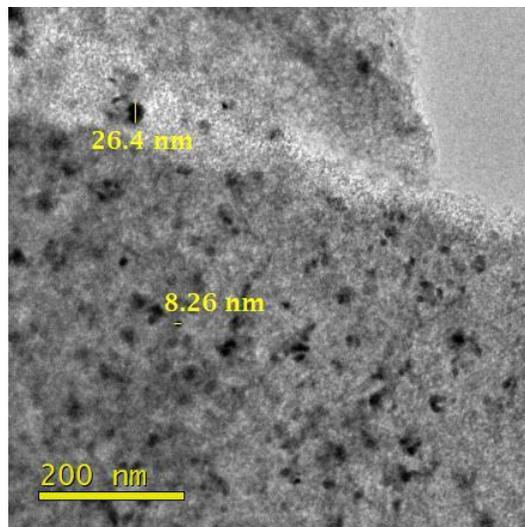
**Figura 39.** Micrografías del catalizador NiAIS50 reducido.





**Figura 40.** a) partículas de Ni en el catalizador NiAIS50 reducido. b) Micrografía de transmisión del catalizador NiAIS50.

En el catalizador NiAIS30, la micrografía muestra que este soporte no conserva las características de SBA-15. El soporte se ha deformado de manera significativa y, en consecuencia, se confirma que las propiedades texturales y morfológicas de este catalizador son distintas a los otros (Fig. 41).



**Figura 41.** Estructura del catalizador NiAIS30.



Adicionalmente, en la tabla 15 se muestran los tamaños promedio de partícula de Ni para cada catalizador.

**Tabla 15.** *Tamaño promedio de partícula (TEM) de Ni en cada catalizador.*

| Catalizador | Tamaño promedio de partícula (nm) |
|-------------|-----------------------------------|
| Ni/SBA-15   | 9.1                               |
| NiAIS70     | 10                                |
| NiAIS50     | 9.3                               |
| NiAIS30     | 14.1                              |

A partir de estos números se observa un tamaño de partícula similar entre las partículas de Ni depositadas en SBA-15 y AIS50. El tamaño de partícula de Ni depositada en AIS70 fue mayor, mientras que aquellas depositadas sobre AIS30 mostraron un incremento mucho mayor.

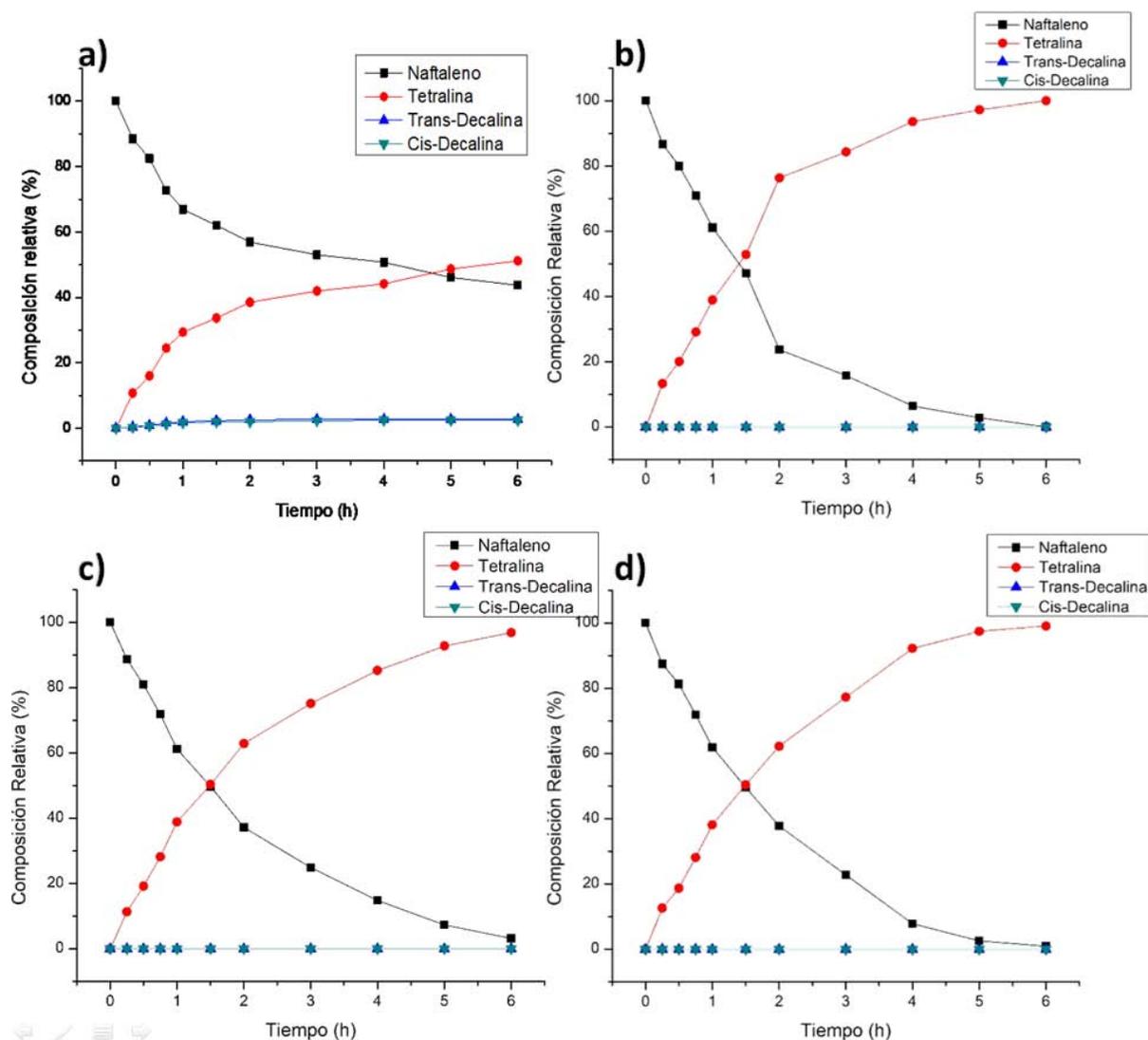


## 5.2 Reacciones de hidrotratamiento

### 5.2.1 Hidrogenación de naftaleno

#### 5.2.1.1 Composición relativa de la mezcla reaccionante

En la figura 42 se presentan los resultados de composición relativa de la mezcla reaccionante en la reacción de hidrogenación de naftaleno observados con cada catalizador.



**Figura 42.** Composición relativa de la mezcla reaccionante de hidrogenación de naftaleno con respecto al tiempo. a) Ni/SBA-15, b) NiAIS70 c) NiAIS50, d) NiAIS30.

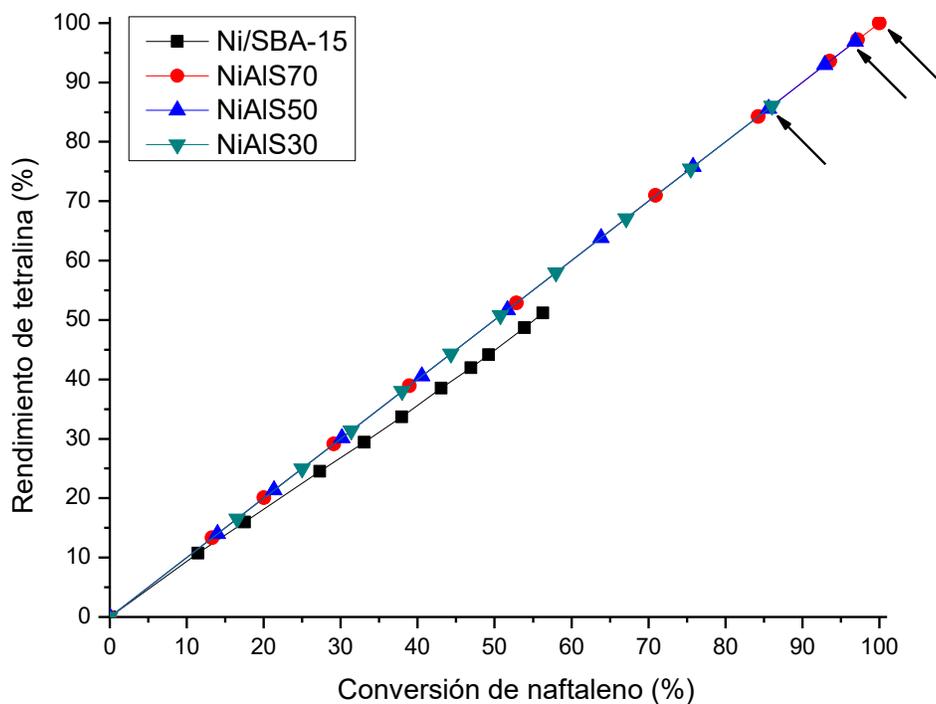


En estos gráficos, se siguió el consumo de naftaleno, la formación del intermediario tetralina y en el caso particular de Ni/SBA-15, su consumo para la posterior formación de los productos saturados cis-/trans-decalinas. Se observó que los catalizadores de níquel preparados, fueron activos para la hidrogenación de naftaleno, obteniendo mayor consumo de reactivo cuando se utilizaron los catalizadores de níquel con soporte modificado con aluminio. Al utilizar el catalizador Ni/SBA-15 se obtuvo la formación de cis y trans decalina aunque en concentraciones muy bajas; además presentó una conversión de naftaleno del 56% en 6 horas. En los catalizadores NiAIS70, NiAIS50 y NiAIS30, se obtuvo una producción de tetralina superior al 96 %, sin detectar la formación de cis- o trans-decalina.

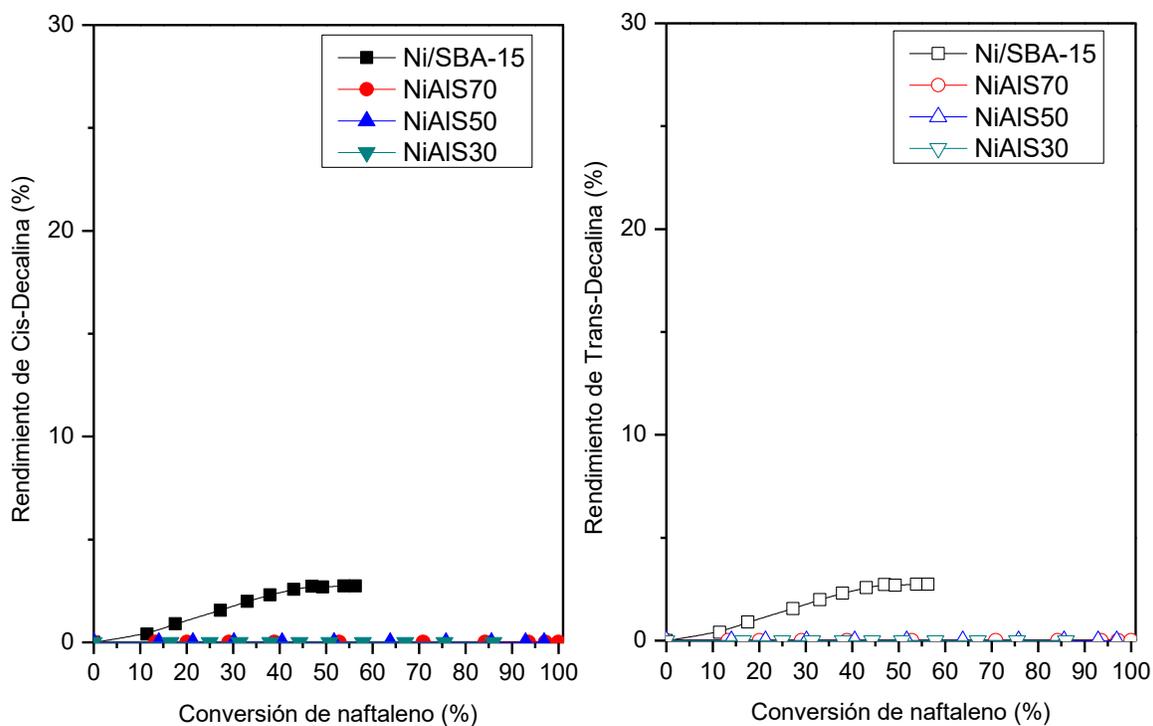
### 5.2.1.2 Rendimiento de productos de reacción

Al obtener como producto mayoritario el compuesto intermediario tetralina, se realizó el perfil de rendimiento de tetralina en función del consumo de naftaleno, presentado en la figura 43. En las condiciones de reacción descritas anteriormente, todos los catalizadores evaluados presentaron formación de tetralina proporcional al consumo de reactivo; presentando un menor rendimiento con el catalizador Ni/SBA-15, el cual forma también el producto saturado con una composición cercana al 2 % de cada isómero al final de las 6 horas de reacción. No obstante, los catalizadores soportados en AISX presentaron la misma respuesta de rendimiento de tetralina. Dependiendo del contenido de aluminio, se obtuvieron principales diferencias en la actividad y rendimiento final de tetralina, obteniendo un mayor valor para el catalizador NiAIS70 y menor para el catalizador NiAIS30. Análogamente, se obtuvo que la formación de decalinas solo tuvo lugar cuando se utilizó el catalizador Ni/SBA-15 (Fig. 44).





**Figura 43.** Rendimiento de tetralina en función del consumo de naftaleno con los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 y AISX. Las flechas corresponden al rendimiento de tetralina al final de la reacción para los catalizadores AISX.



**Figura 44.** Rendimiento de cis-/trans-decalina en función de la conversión de naftaleno con los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 y AISBA-15.



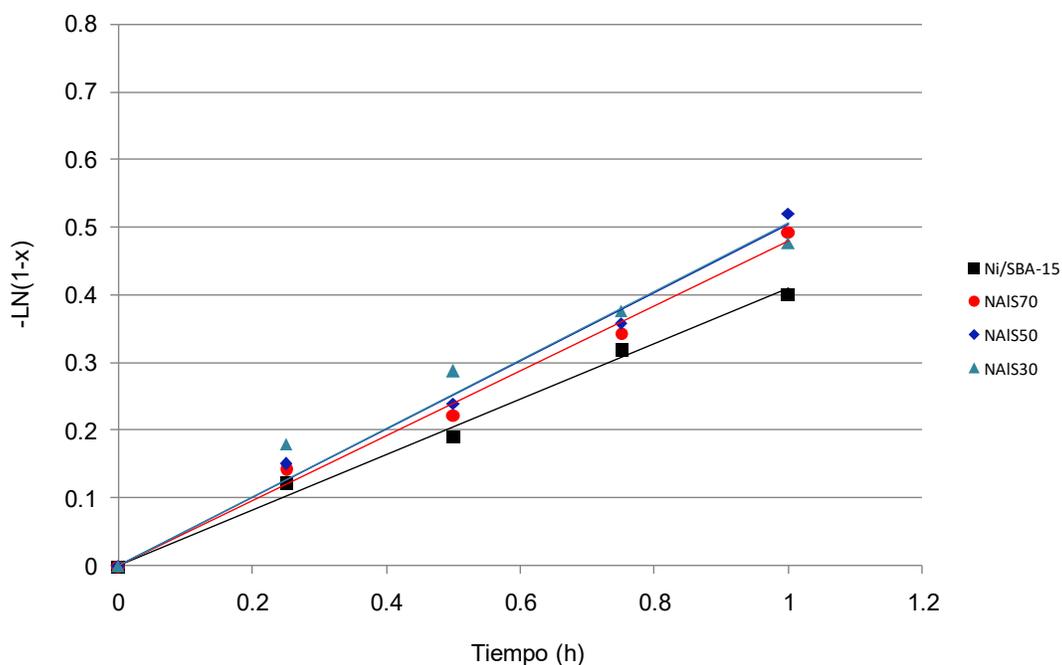
### 5.2.1.3 Análisis de actividad

La actividad de los catalizadores fue evaluada mediante el cálculo de la constante de velocidad de reacción, asumiendo una cinética de pseudo-primer orden dado que la concentración de H<sub>2</sub> es suficientemente alta para considerarse constante. En el **anexo 4** se presenta el procedimiento para obtener la gráfica lineal de la cual se obtiene la constante de rapidez de reacción. Resultado del tratamiento de datos, la tabla 16 muestra la conversión de naftaleno con respecto al tiempo de reacción y en la figura 45 se presenta el gráfico lineal para determinar la constante con los cuatro catalizadores testados.

**Tabla 16.** Conversión de naftaleno con respecto al tiempo de reacción.

| t (h) | Conversión de Naftaleno (%) |         |         |         |
|-------|-----------------------------|---------|---------|---------|
|       | Ni/SBA-15                   | NiAIS70 | NiAIS50 | NiAIS30 |
| 0     | 0                           | 0       | 0       | 0       |
| 0.25  | 11.27                       | 11.33   | 13.31   | 12.6    |
| 0.5   | 17.09                       | 19.14   | 20.05   | 18.72   |
| 0.75  | 26.79                       | 28.19   | 29.12   | 28.11   |
| 1     | 32.89                       | 38.86   | 38.93   | 38.1    |
| 1.5   | 37.53                       | 50.33   | 52.85   | 50.44   |
| 2     | 42.73                       | 62.82   | 76.33   | 62.18   |
| 3     | 46.69                       | 75.12   | 84.26   | 77.25   |
| 4     | 48.9                        | 85.2    | 93.58   | 92.16   |
| 5     | 53.54                       | 92.74   | 97.19   | 97.42   |
| 6     | 55.92                       | 96.8    | 100     | 99.06   |





**Figura 45.** Ajuste a cinética de primer orden para la determinación de las constantes de rapidez de hidrogenación de naftaleno con los catalizadores evaluados.

Los resultados de las constantes de rapidez de reacción calculadas se muestran en la tabla 17. Se puede apreciar un incremento en la actividad al utilizarse los catalizadores NiAIS70, NiAIS50 y NiAIS30. Todos estos con aluminio incorporado al soporte de SBA-15. Sin embargo, la actividad entre esta serie de catalizadores no varió significativamente al cambiar el contenido de aluminio en el catalizador.

**Tabla 17.** Constantes de rapidez de primer orden en la HID de naftaleno.

| HID de naftaleno |                      |
|------------------|----------------------|
| Catalizador      | k (h <sup>-1</sup> ) |
| Ni/SBA-15        | 0.41                 |
| NiAIS70          | 0.48                 |
| NiAIS50          | 0.50                 |
| NiAIS30          | 0.51                 |



Los valores obtenidos demuestran que la actividad del catalizador aumentó cuando se utilizó el soporte que contiene aluminio, sin embargo, la cantidad de este en el soporte SBA-15 presenta variaciones mínimas en la constante de rapidez. Por otro lado, se observó que una alta relación de sitios ácidos en el catalizador disminuyó el rendimiento de tetralina (Tabla 18).

**Tabla 18.** Sitios ácidos y rendimiento total de tetralina.

| Catalizador | Sitios ácidos / m <sup>2</sup><br>(Sitios totales /<br>Área BET) | Rendimiento total<br>de tetralina (%) | Contenido de<br>NiO (%) |
|-------------|--|---------------------------------------|-------------------------|
| Ni/SBA-15   | 0.14   | 51.2                                  | 5.73                    |
| NiAIS70     | 0.40   | 100.0                                 | 4.84                    |
| NiAIS50     | 0.42   | 96.9                                  | 4.96                    |
| NiAIS30     | 0.64   | 86                                    | 5.47                    |

Así, la adición de aluminio benefició la actividad catalítica de níquel comparada con el catalizador de referencia Ni/SBA-15; manteniendo un alto rendimiento de tetralina conforme al tiempo de reacción. Inicialmente, la actividad va acorde a la cantidad de aluminio adicionada, pero eventualmente, los catalizadores con soporte de mayor cantidad de aluminio muestran una merma en la producción de tetralina. Por ello, en la reacción de hidrogenación, el catalizador NiAIS70 presentó las mejores propiedades catalíticas de la serie evaluada, presentando buenas características de reducibilidad y acidez.



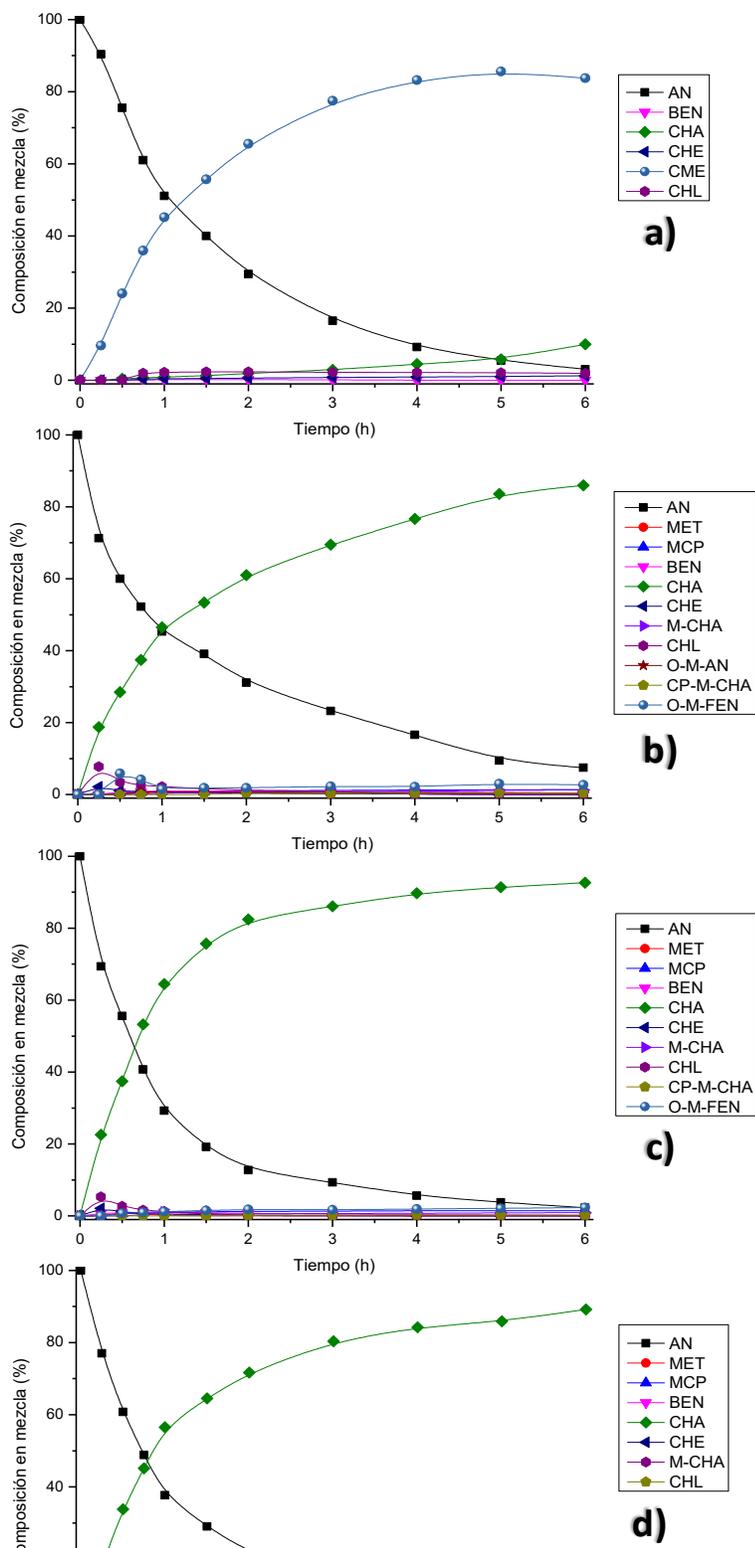
## 5.2.2 Hidrodesoxigenación de anisol

### 5.2.2.1 Composición relativa de productos

En la figura 46 se presentan los resultados de composición relativa de los productos de la reacción de hidrodesoxigenación de anisol obtenidos con cada catalizador. En éstos, se sigue el consumo de anisol y la formación de dos compuestos principales: ciclohexilmetiléter (CME) y ciclohexano (CHA). El catalizador Ni/SBA-15 mostró un porcentaje de conversión de anisol del 96.7% y formando con la hidrogenación del anillo aromático, ciclohexilmetiléter en un 83%. Mientras que la serie de catalizadores modificados con aluminio muestra un comportamiento diferente. En los catalizadores NiAISX se obtuvieron más productos, detectando en el cromatógrafo de gases trazas (composición  $\leq 2\%$ ) de: Metanol (MET), Benceno (BEN), O-metil anisol (O-M-AN), Ciclopentil-metil-ciclohexano (CP-M-CHA) y O-metil fenol (O-M-FEN).

Se obtiene en mayor proporción: Metil ciclopentano (MCP), Ciclohexeno (CHE), Metil ciclohexano (M-CHA), Ciclohexanol (CHL). El producto principal: Ciclohexano (CHA), sin detectar en esta serie de reacciones, la formación de ciclohexil metil éter (CME).





**Figura 46.** Composición relativa de anisol y formación de productos de la reacción de hidrodesoxigenación de anisol con respecto al tiempo. a) Ni/SBA-15, b) NiAIS70 c) NiAIS50, d) NiAIS30.

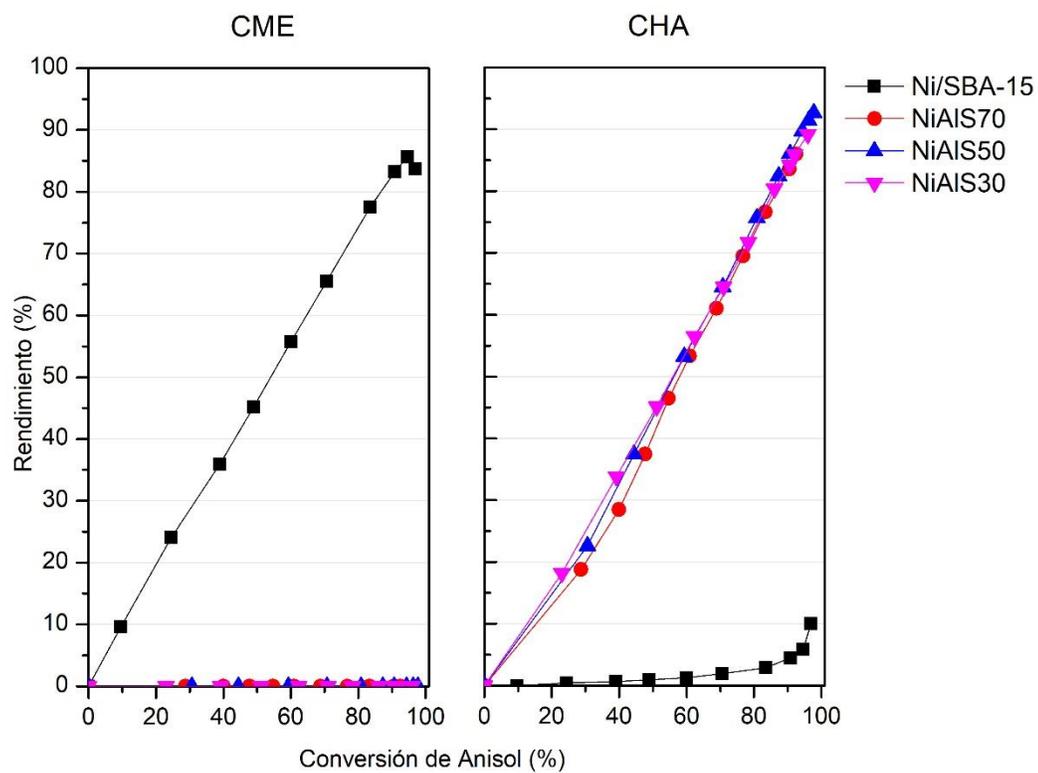


Se encontró que los catalizadores de níquel soportados también fueron activos para la reacción de hidrogenación, donde la diferencia principal entre utilizar el catalizador Ni/SBA-15 y los catalizadores de Ni soportados en AISX radica en la formación y ausencia de CME, respectivamente. En estos últimos, la formación de CHA como producto desoxigenado de interés, es beneficiada por la incorporación de aluminio en el soporte, modificando la concentración de productos en la misma ruta de reacción observada en catalizadores tipo Ni/SBA-15. En todos los casos, la conversión de reactivo supera el 92 %, alcanzando hasta un 97.7 % de conversión con el catalizador NiAIS70. Particularmente, se observó que, al incrementar el contenido de aluminio, se produce mayor cantidad de ciclohexanol, el cual proviene de la formación de fenol que no fue detectado en el cromatógrafo (indicando que este compuesto en tanto se forma, reacciona).

#### **5.2.2.2 Rendimiento de productos en la reacción de hidrogenación de anisol.**

En la figura 47 se muestra el rendimiento de los productos principales obtenidos e identificados de la reacción de hidrogenación de anisol con los catalizadores de níquel sintetizados. El catalizador de referencia Ni/SBA-15, como se describió en los antecedentes, favoreció la formación del compuesto hidrogenado CME, con la formación de ciclohexanol una vez superado el 30 % de conversión de anisol. Caso contrario, con los catalizadores NiAISX no se aprecia la formación significativa de este compuesto (probablemente se presenta una formación y desaparición a gran rapidez), mientras que el compuesto CHL aún con oxígeno, funge como especie intermediaria a partir de la cual se obtiene CHA. Aquí, el contenido de aluminio incrementa el rendimiento de ciclohexanol. Finalmente, entre los catalizadores NiAISX, el rendimiento de ciclohexano CHA presenta diferencias mínimas.



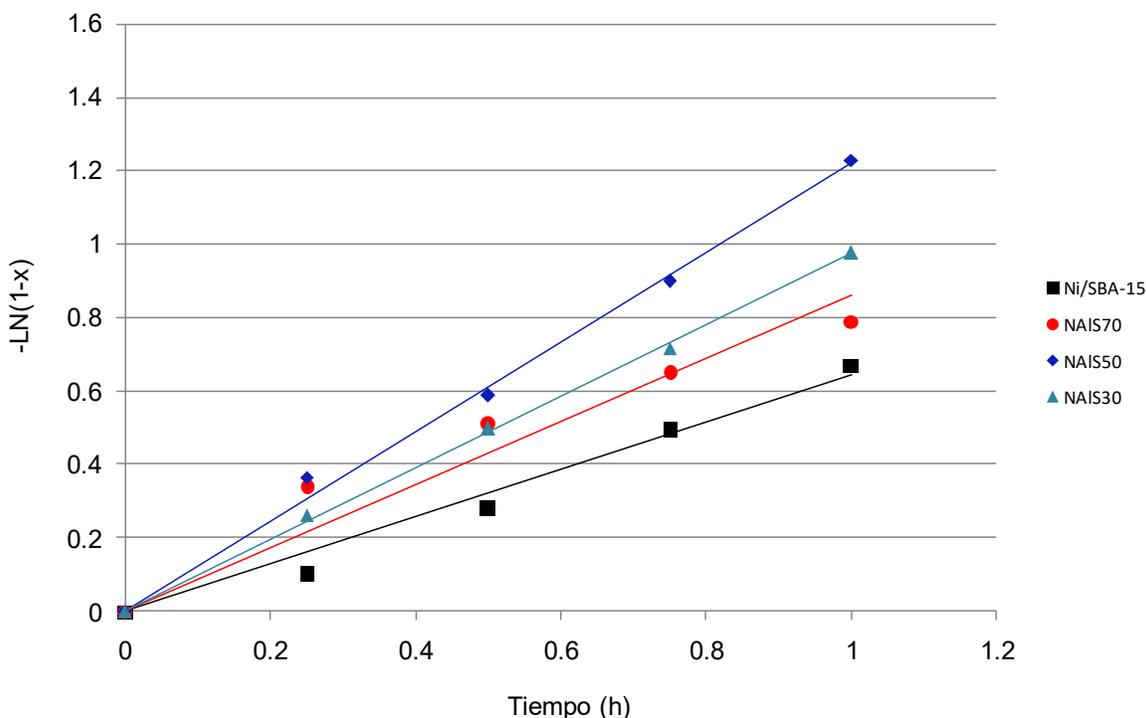


**Figura 47.** Perfil de productos en función de la conversión de anisol. a) Ni/SBA-15  
 b) NiAIS70, c) NiAIS50, d) NiAIS30.



### 5.2.2.3 Análisis de actividad

En el caso de HDO de anisol, se aplicó la cinética de pseudo-primer orden, dado que la relación H<sub>2</sub>:Anisol es aproximadamente 12:1, donde aún se preserva un exceso en la concentración de H<sub>2</sub>. En la figura 48 se presenta el gráfico lineal para determinar las constantes de rapidez con los cuatro catalizadores testados.



**Figura 48.** Ajuste a cinética de primer orden para la determinación de las constantes de rapidez de conversión de anisol con los catalizadores evaluados.

En este caso, la incorporación de aluminio si afecta la actividad de los catalizadores de níquel, presentando mayor actividad que el catalizador de referencia Ni/SBA-15. Así la tendencia de actividad observada fue: Ni/SBA-15 < NiAIS70 < NiAIS30 < NiAIS50.

La alta electronegatividad propia del oxígeno en el enlace C-O alifático del anisol proporciona mayor facilidad de hidrogenación en la primera etapa. No obstante, este resultado es difícil de atribuir a diferentes características, pues en este caso si existe diferencia en la actividad de acuerdo con la cantidad de aluminio, la estructura



mesoporosa, la cantidad de sitios ácidos superficiales y el grado de dispersión de Ni como fase activa sobre los soportes.

Sería conveniente completar este estudio con la determinación de sitios ácidos (Brønsted y Lewis) para observar si existe relación con esta tendencia; ya que el contenido de sitios Brønsted puede favorecer el proceso de desoxigenación, que fue justo lo observado en estos catalizadores.

**Tabla 19.** Conversión de anisol con respecto al tiempo de reacción

| t (h) | Conversión de Anisol (%) |         |         |         |
|-------|--------------------------|---------|---------|---------|
|       | Ni/SBA-15                | NiAIS70 | NiAIS50 | NiAIS30 |
| 0     | 0                        | 0       | 0       | 0       |
| 0.25  | 9.60                     | 11.89   | 22.19   | 23.00   |
| 0.5   | 24.49                    | 23.12   | 33.15   | 39.21   |
| 0.75  | 38.97                    | 31.24   | 41.52   | 51.17   |
| 1     | 48.92                    | 37.89   | 47.86   | 62.35   |
| 1.5   | 60.00                    | 43.69   | 54.51   | 71.00   |
| 2     | 70.58                    | 48.82   | 62.18   | 78.38   |
| 3     | 83.50                    | 53.02   | 68.87   | 86.06   |
| 4     | 90.82                    | 55.65   | 76.18   | 90.63   |
| 5     | 94.55                    | 60.06   | 84.58   | 92.04   |
| 6     | 96.92                    | 64.18   | 89.62   | 96.00   |

**Tabla 20.** Constantes de rapidez de primer orden en la primera etapa de la reacción de HDO de anisol.

| HDO de anisol |                      |
|---------------|----------------------|
| Catalizador   | k (h <sup>-1</sup> ) |
| Ni/SBA-15     | 0.644                |
| NiAIS70       | 0.863                |
| NiAIS50       | 1.220                |
| NiAIS30       | 0.975                |

De acuerdo con la tabla 20, el catalizador más activo fue NiAIS50, que es el catalizador con un contenido de aluminio intermedio. De acuerdo con las pruebas de caracterización, fue éste el que mejor conservó el arreglo hexagonal de poros y presentó la mayor cantidad de especies de níquel reducibles. En general, la presencia de aluminio en el soporte favoreció el consumo de anisol y la formación



de CHA mediante la remoción de la molécula de oxígeno por medio de la deshidratación de ciclohexanol, ya que el intermediario hidrogenado CME no se produjo en la misma proporción con respecto a Ni/SBA-15, con la intervención de estos catalizadores.

#### 5.2.2.4 Análisis de selectividad

El cambio en la selectividad hacia CME para producir CHA, puede atribuirse al tamaño de partícula de fase activa y a la presencia de aluminio, específicamente, de la acidez en el soporte.

El tamaño de partícula de Ni debe ser el adecuado para que pueda llevarse a cabo la transformación de anisol a ciclohexano. De acuerdo con lo observado, la reacción de HDO de anisol forma CHA al utilizar todos los catalizadores de la serie AISX. Esto implica que todos los catalizadores de esta serie poseen una fase activa con el tamaño de partícula de Ni necesario para realizar la reacción de hidrodesoxigenación. Sin embargo, el tamaño de partícula de Ni mostrado en Ni/SBA-15 y NiAIS50 es aproximadamente el mismo y al utilizar Ni/SBA-15 no se obtiene CHA. Esto implica que el factor responsable del cambio en la selectividad hacia CME para producir CHA es el aumento de sitios ácidos en el soporte.

Como se mostró anteriormente, la reacción de HDO de anisol tiene una única ruta de reacción, en la que se produce primeramente CME y posteriormente, CHA (Fig. 16). Al no existir una cantidad significativa de sitios ácidos en el catalizador Ni/SBA-15, el reactivo únicamente lleva a cabo la reacción de hidrogenación de anillo aromático, formando CME. En los catalizadores con aluminio (AISX), los sitios ácidos presentes en el soporte obtuvieron la característica de servir como centros de anclaje de oxígeno, facilitando la adsorción y el desplazamiento del grupo metilo por hidrógeno, resultando en la formación de ciclohexanol y por posterior deshidratación, formación de ciclohexeno y finalmente, ciclohexano.



Así, el uso del aluminio en los soportes tipo SBA-15 para la preparación de catalizadores de níquel soportados tuvo un efecto positivo en la desoxigenación de anisol y, además, favoreció la obtención de ciclohexano con alto rendimiento.

### **5.2.3 Comparativa entre reacciones de HID de naftaleno y HDO de anisol**

La aromaticidad es una propiedad que se presenta tanto en la molécula de naftaleno como en la molécula de anisol. Al realizar las pruebas pertinentes con los catalizadores estudiados, se analizaron las posibles correlaciones que tuvo la actividad y selectividad entre ambas reacciones.

Observando la tabla 14 y la tabla 16, se pudo observar una correlación en las constantes de rapidez de las reacciones de hidrogenación de naftaleno y de la primera etapa de la hidrodeshidrogenación de anisol. En ambas reacciones el catalizador Ni/SBA-15 fue el menos activo mientras que el catalizador NiAIS50 presentó mayor actividad que los demás. En términos de conversión de reactivo, este catalizador fue el más efectivo para la hidrogenación la molécula de naftaleno y en la etapa de hidrogenación del anisol.



## 6. Conclusiones

La modificación del soporte SBA-15 con aluminio dotó al catalizador NiAIS50 de propiedades que modificaron el rendimiento de productos de reacción y la actividad catalítica en hidrogenación de naftaleno e hidrogenación de anisol.

En este trabajo, se logró sintetizar la serie de soportes modificados AISX, de manera satisfactoria por vía directa, con las tres relaciones de Si/Al deseadas. La serie de catalizadores al 4% en níquel fueron preparados de manera exitosa.

Las pruebas de caracterización mostraron que después de la adición de aluminio, la morfología del SBA-15 se mantuvo intacta, a excepción de AIS30 y el catalizador NiAIS30, que comenzaron a mostrar propiedades similares a la alúmina, abandonando las características morfológicas del SBA-15.

En los catalizadores, se presentó cierto grado de aglomeración de fase activa, factor que, en combinación con las propiedades morfológicas del soporte, influyeron directamente en la actividad catalítica. Si bien los soportes modificados no contribuyeron significativamente a la dispersión de níquel, favorecieron la selectividad hacia ciclohexano en la hidrogenación de anisol.

Se observó que un alto contenido de aluminio en SBA-15 provoca un colapso en la estructura sin obtener un soporte Al-SBA-15 como tal, formando un soporte mixto con dominios tanto de sílice y alúmina, con una alta área superficial. El uso del aluminio en los soportes tipo SBA-15 para la preparación de catalizadores de níquel soportados tuvo un efecto positivo en la desoxigenación de anisol, y además, favoreció la obtención de ciclohexano con alto rendimiento.

Así, los catalizadores con tan solo 4 % de níquel soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 (AISX) fueron activos en ambas reacciones, y particularmente, los catalizadores de níquel soportados en AISX mostraron mejor actividad en hidrogenación de naftaleno y mejores rendimientos de producto en hidrogenación de anisol.



## Referencias

- [1] Weiner, Matthews: "Environmental Engineering". 4<sup>th</sup> Ed. 2003, pp. 2-3
- [2] Redacción Político. "Sin tregua por contaminación en la CDMX: La calidad del aire es muy mala" <http://www.animalpolitico.com/2017/05/contingencia-aire-circula-cdmx/>. Publicada:18/05/17. Consultada:12/09/17
- [3] El Financiero. "5 gráficas que explican el problema de la refinación en México". <http://www.elfinanciero.com.mx/rankings/graficas-que-te-explican-como-esta-la-industria-de-refinacion-en-mexico.html>. Publicada, 26/07/17. Consultada 27/07/17
- [4] OECD (2017). Oil Production Indicator. doi: 10.1787/4747b431-en. Consultada: 8/08/17.
- [5] P. Taylor, A. Stanislaus, and B. H. Cooper, "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review," *Catalysis Reviews*. Issue no. 36 May 2013, pp. 37–41, 2006.
- [6] Weiner, Matthews: "Environmental Engineering". 4<sup>th</sup> Ed. 2003. Ch. 20.
- [7] Diario Oficial de la Federación. "Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental." Publicada el 30/01/06. Consultada el 14/06/17. [http://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=2107972&fecha=30/01/2006](http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2107972&fecha=30/01/2006)
- [8] Diario Oficial de la Federación. "Norma Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/93, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente". Publicada 30/01/06. Fecha de consulta: 14/06/17. [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=4795525&fecha=22/10/1993](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4795525&fecha=22/10/1993)
- [9] E. Salinas-Callejas, V. Gasca-Quezada, "El Cotidiano" No. 157 (2009) pp. 75-82
- [10] OCDE (2017), Renewableenergy (indicator). doi: 10.1787/aac7c3f1-en, 8/08/17
- [11] Plass, L. "Designer Fuels: The Next Fuel Generation". [https://web.archive.org/web/20061218035002/http://www.geagroup.com/imperia/md/content/presse/2005.11.30\\_presentation\\_dr\\_plass\\_e.pdf](https://web.archive.org/web/20061218035002/http://www.geagroup.com/imperia/md/content/presse/2005.11.30_presentation_dr_plass_e.pdf) 30/11/05.
- [12] Q. Bu, Lei H., Zacher A.H., Wang L., Ren S., Liang J., Wei Y., Liu Y., Tang J., Zhang Q., Ruan R., "Bioresource Technology A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 470–477, 2012.



- [13] Jin, S., Xiao Z., Li C., Chen X., Wang L., Xing J., Li W., Lang, C., “Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts”, *Catal. Today*, vol. 234, pp. 125–132, 2014.
- [14] BTG. “BTG’s fast pyrolysis process,” Consultada: 15/07/17 <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>, 2015.
- [15] Müller, N P, Catherine Tessini, C Segura, H Grandón, and A Berg. “Pirólise Rápida Da Madeira Para Produção de Bio-Óleo.” In *Bioenergia&Biorrefinaria - Cana-de-Açúcar&EspéciesFlorestais*, Fernando Santos, Jorge Colodette e José Humberto de Queiroz., 551. *ProduçãoIndependente*, 2013.Consulta: 10/08/17
- [16] Arbeláez, J. “Pirólisis rápida de biomasa.” Universidad Nacional de Colombia, 2014, [https://books.google.com.mx/books?id=GHYRAwAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=GHYRAwAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- [17] V. Bridgewater, D. Meier, and D. Radlein, “An overview of fast pyrolysis of biomass,” *Organic Geochemistry* vol. 30, pp. 1479–1493, 1999.
- [18] Imran, J., “Integrated design of diesel hydrotreating processes”. Publicado: 07/2011. [https://www.researchgate.net/figure/238000554\\_fig1\\_Fig-1-A-typical-diesel-hydrotreating-process-flow-sheet-Meyers-1997](https://www.researchgate.net/figure/238000554_fig1_Fig-1-A-typical-diesel-hydrotreating-process-flow-sheet-Meyers-1997)
- [19] J. Bravo, V. Chaudhari, B. Subramaniam, “Novel Materials for Catalysis. Fuels Process”. Vol. 1132 pp. 3–68, 2013. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2013-1132.ch001\papers3://publication/doi/10.1021/bk-2013-1132.ch001>.
- [20] Knözinger, H. “Handbook of Heterogeneous Catalysis” Vol. 2. Wiley-VCH 2<sup>nd</sup> Edition pp. 669.
- [21] H. Fogler. “Elements of Chemical Reaction Engineering” 4<sup>th</sup> Ed. pp. 655, 2006.
- [22] Adamson A., A. Wiley & Sons, 6<sup>th</sup> Ed. “Physical Chemistry of Surfaces” pp. 733, 1997.
- [23] H. Lee, Y. Kim, I. Lee, J. Jeon, S. Jung, W. Choi, Y. Park “Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 4, pp. 1–17, 2016.
- [24] Zhao W, Wang Y, Li Z, Wang H, Wu J, Huang J, Zhao Y. “The influence of hierarchical zeolite composition and pore structure on behavior of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *J Por Mater* no. 22, pp. 1097–1104, 2015.



- [25] X. Li, G. Chen, C. Liu, W. Ma, B. Yan, and J. Zhang, “Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, pp. 296–308, 2017.
- [26] Witoon T, Bumrungsalee S, Chareonpanich M, Limtrakul J. Effect of hierarchical meso-macroporous alumina-supported copper catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Energ Convers Manag*, Vol. 103, pp. 886–94, 2015.
- [27] Chester A., Derouane E. “Zeolite characterization and catalysis: a tutorial”. 5th Ed. Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade do Algarve, Portugal: SpringerScience Business Media, pp. 6-10, 2009.
- [28] A. Corma, M. S. Grande, and A. V Orchilles, “Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite,” vol. 382, no. 100, pp. 375–382, 1996.
- [29] Jiangxi Sanxin Hi-Tech Ceramics Co., Ltd. “4A Molecular Sieve”. Consultada el 20 de agosto del 2017. Imagen tomada de: <http://www.sxceramics.com/8-1-2-4A-molecular-sieve.html>
- [30] A. Vinu, “Catalysis by Mesoporous Molecular Sieves,” Ch. 25, pp. 669–692, 2009.
- [31] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered Mesoporous materials”, *Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures* J. Am. Chem. Soc. vol. 7863, no. 5, pp. 6024–6036, 1998.
- [32] Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M., “Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects”, 1<sup>st</sup>Ed., Elsevier, pp. 450-689, 2011.
- [33] Liane F., “EBAH, rede academi” Imagen Extraída de: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABA6oAE/embalagens-plastico> el 17 de Enero del 2018.
- [34] Schüth, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 135, pp. 1–10, 2001.
- [35] Roth, W. J., Vartuli, J. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 157, pp. 91–110, 2005.
- [36] P. Selvam and N. V Krishna, “Architecting mesoporous AISBA-15: An overview on the synthetic strategy,” *J. Indian Inst. Sci.*, vol. 90, pp. 271–285, 2010.
- [37] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature* 1992, 359, 710–712.
- [38] H. Hattori, Y. Ono, *Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications*, CRC Press, 2015.
- [39] C.L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.* Vol. 41 pp. 2564–2573, 1949.



- [40] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, P.C.M.M. Magusin, A.E. Coumans, J.A.R. van Veen, *J. Catal.* 269 (2010) 201–218.
- [41] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A.A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, *J. Catal.* 284 (2011) 215–229.
- [42] Y. Yue, A. Gédéon, J.-L. Bonardet, J.-B. D’Espinose, J. Fraissard, and N. Melosh, “Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities,” *Chem. Commun.*, no. 19, pp. 1967–1968, 1999.
- [43] A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, and M. Hartmann, “An optimized procedure for the synthesis of AISBA-15 with large pore diameter and high aluminum content,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 31, pp. 11496–11505, 2004.
- [44] M. Lindo, A. J. Vizcaíno, J. A. Calles, and A. Carrero, “Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5895–5901, 2010.
- [45] P. Bhange, D. S. Bhange, S. Pradhan, and V. Ramaswamy, “Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 400, no. 1–2, pp. 176–184, 2011.
- [46] B. Dragoi, E. Dumitriu, S. Bennici, and A. Auroux, “Acidic and adsorptive properties of Al modified SBA-15 samples,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 174, no. B, pp. 953–956, 2008.
- [47] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, and L. Lizama, “Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 335, no. 2, pp. 159–171, 2008.
- [48] P. Gallezot, P.J. Cerino, B. Blanc, G. Flèche, P. Fuertes, “Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts, *Journal of Catalysis*”, Volume 146, Issue 1, 1994, Pages 93-102, ISSN 0021-9517, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(94\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(94)90012-4).
- [49] S. Toppinen, T. Rantakyla, T. Salmi, and J. Aittamaa, “Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monosubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 2101-2109 vol. 5885, no. 95.
- [50] J. Paul, “Hydrogenation of naphthalene and methylnaphthalene: modeling and spectroscopy,” *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 185, pp. 211–222, 2002.



- [51] Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz, Lisse JP., Bouvot-Mauduit S., "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle. Process optimization". *J Power Sources*, Vol. 105 pp. 26–34, 2002.
- [52] S. Ren, P. Zhang, H. Shui, Z. Lei, Z. Wang, and S. Kang, "Promotion of Ni / SBA-15 catalyst for hydrogenation of naphthalene by pretreatment with ammonia / water vapour,". *Cat. Comm.* vol. 12, no. 2, pp. 132–136, 2010.
- [53] S. Ren, R. Zhao, P. Zhang, "Behaviors, dispersion and activities of nickel catalysts," *ReacKinet Mech Cat. J.*, pp. 247–257, 2014.
- [54] M. Mandreoli, A. Vaccari, E. Veggetti, M. Jacquin, D. J. Jones, and J. Roziere, "Vapour phase hydrogenation of naphthalene on a novel Ni-containing mesoporous aluminosilicate catalyst," *Applied Cat. A: General*, vol. 231, pp. 263–268, 2002.
- [55] S. S. Together, "Mexico Energy Outlook." IEA OECD, 3-4, 2016.
- [56] V. A. Yakovlev, M. V Bykova, and S. A. Khromova, "Stability of Nickel Containing Catalysts for Hydrodeoxygenation of Biomass Pyrolysis Products," *Catalysis in Industry* vol. 4, pp. 324–339, 2012.
- [57] B. M. Q. Phan, Q. L. M. Ha, N. P. Le, and C. Á. S.-Á. Nimo-base, "Influences of Various Supports,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> and SBA-15 on HDO Performance of NiMo Catalyst," *Catal Lett.* pp. 662–667, 2015.
- [58] Gbadamasi S., Hussein T., Hwei, L., Yusuf A., Sudarsanam P., Bhargava, S., Bee S., Abd B., "Promising Ni/Al-SBA-15 catalysts for hydrodeoxygenation of dibenzofuran into fuel grade hydrocarbons: synergetic effect of Ni and Al-SBA-15 support," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 31, pp. 25992–26002, 2016.
- [59] Y.C. Lin, C. L. Li, H. P. Wan, H.T. Lee and C. F. Liu, *Energy Fuels*, Vol. 25, pp. 890, 2011.
- [60] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J.Xing, W. Li, C. Liang, "Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts," *Catal. Today*, vol. 234, pp. 125–132, 2014.
- [61] Thangaraju M., Antonio B., Cristina O., Martínez I., Prabhas J., Sánchez, D., "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties," *Catal. Today*, vol. 243, pp. 163–172, 2015.



- [62] O. Shea, "Effect of metal – support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 145, pp. 91–100, 2014.
- [63] D. A. Skoog and S. R. Crouch, "Principios de Análisis Instrumental". 6ta. Ed. 2008 pp. 618.
- [64] Soudabeh Rahmani, Mehran Rezaei, Fereshteh Meshkani, "Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  for  $\text{CO}_2$  methanation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, Issue 4, 2014, Pages 1346-1352, ISSN 1226-086X, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.017>.
- [65] Agustín Martínez, Gonzalo Prieto, Joan Rollán, "Nanofibrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as support for Co-based Fischer–Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance", *Journal of Catalysis*, Volume 263, Issue 2, 2009, Pages 292-305, ISSN 0021-9517, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.021>.
- [66] W. Wang, P. Liu, M. Zhang, J. Hu, and F. Xing, "The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement", *Open Journal of Composite Materials*, vol. 2012, no. July, pp. 104–112, 2012.
- [67] Castellan, G. "Physical Chemistry" Wesley Ed., 3<sup>rd</sup> Edition, pp. 446-800, 1983.
- [68] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, "Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 16, Issue 6, 2013, pp. 1747-1752, ISSN 1369-8001, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.018>.
- [69] Z. Jin, X. Wang, and X. Cui, "Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15-type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* vol. 316, pp. 27–36, 2008.
- [70] B. Scheffer, J. J. Heijeinga, and J. A. Moulijn "An Electron Spectroscopy and X-ray Diffraction Study," *Laboratory of Chemical Technology*, University of Amsterdam, *Nieuwe*, no. 20, pp. 4752–4759, 1987.
- [71] A.L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination" *Physical Reviews Journal Archive*. APS Physics. 15/11/09. Consultado: 18/10/17 <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.56.978>



## Anexos

### Anexo 1: Cálculos impregnación incipiente de níquel en SBA-15 y SBA-15 modificado

1. Cálculo de porcentaje masa de NiO requerido.

$$\%NiO_{req} = \frac{PM_{NiO} \cdot (\%Ni)}{PM_{Ni}} = \frac{74.69 \text{ g} (0.04)}{58.69 \text{ g}} = 0.0509(100) = 5.09 \% \quad (\text{Ec. 6})$$

2. Cálculo de masa de NiO requerida.

$$m_{NiO} = \frac{(m_{cat}) \left( \frac{\%NiO}{100} \right)}{m_{cat} - \left( \frac{\%NiO}{100} \right)} = \frac{1 \left( \frac{5.09}{100} \right)}{1 - \left( \frac{5.09}{100} \right)} = 0.0536 \text{ g}_{NiO} \quad (\text{Ec. 7})$$

3. Cálculo de masa  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  requerida.

$$0.0536 \text{ g}_{NiO} \left( \frac{1 \text{ mol } NiO}{74.69 \text{ g } NiO} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } NiO} \right) \left( \frac{290.76 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{1 \text{ mol}_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}} \right) = 0.2088 \text{ g} \quad (\text{Ec. 8})$$

4. Ajuste de masa de precursor requerida de acuerdo al volumen de impregnación. (Ejemplo: Relación Si:Al=70)

$$5 \text{ mL} \left( \frac{0.2088 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{2.6 \text{ mL}} \right) = 0.4015 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \quad (\text{Ec. 9})$$

Solo se requiere cambiar el valor de volumen de impregnación en el paso 4, dependiendo del soporte a impregnar.



## Anexo 2: Modelos de adsorción

Diversos modelos existen para modelar isothermas de adsorción. Las isothermas de adsorción son útiles para obtener datos experimentales de una manera muy sencilla. Dependiendo de los materiales a analizar, el modelo a utilizar será distinto debido a las propiedades texturales del mismo. Es absolutamente necesario utilizar el modelo adecuado para evitar obtener datos erróneos.

### Langmuir

El modelo de Langmuir parte de diferentes suposiciones:

1. La adsorción no puede proceder más allá de la formación de una monocapa.
2. Todos los sitios son equivalentes y la superficie es uniforme (ideal).
3. La capacidad de una molécula para adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de sitios vecinos. No hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La superficie contiene cierto número de sitios  $S$ , en los cuales  $S_1$  son los sitios ocupados y  $S_0$  los sitios libres.

$$S_0 = S - S_1 \quad (\text{Ec. 10})$$

La rapidez de evaporación se considera proporcional a  $S_1$ .

$$r_{evap} = k_1 S_1 \quad (\text{Ec. 11})$$

La rapidez de condensación se considera proporcional a  $S_0$  y la presión parcial del gas.

$$r_{cond} = k_2 P S_0 \quad (\text{Ec. 12})$$

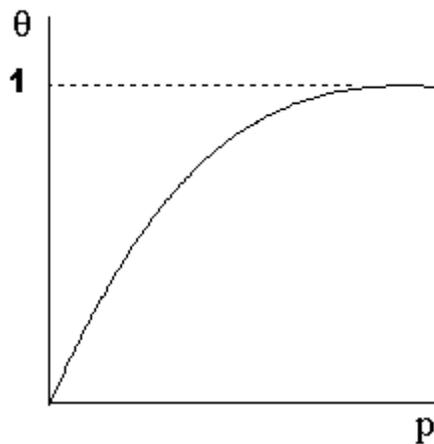
En el equilibrio, la condensación y la evaporación se llevan a cabo a la misma rapidez. Por lo tanto, se establece una igualdad en los postulados de Langmuir, resultando en la ecuación:



$$\theta = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \quad (Ec. 13)$$

Donde:

- $K_{eq}$ : La constante de equilibrio universal que contiene la relación de constantes  $k_1$  y  $k_2$  de adsorción y desorción respectivamente.
- $P$ : Presión parcial del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.
- $\Theta$ : La fracción de sitios ocupados en la monocapa.



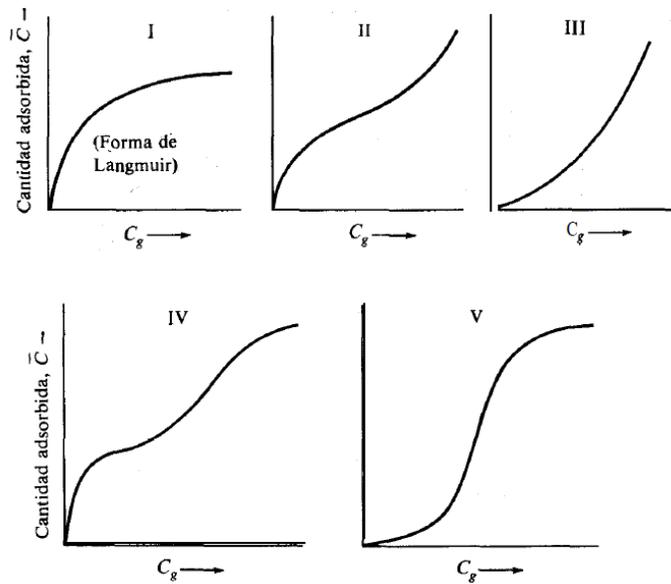
**Figura 49.** Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir se limita únicamente a superficies cubiertas en la monocapa en adsorción tipo I. (Fig. 50)

Existen cinco tipos diferentes de isotermas de adsorción (Fig. 51):

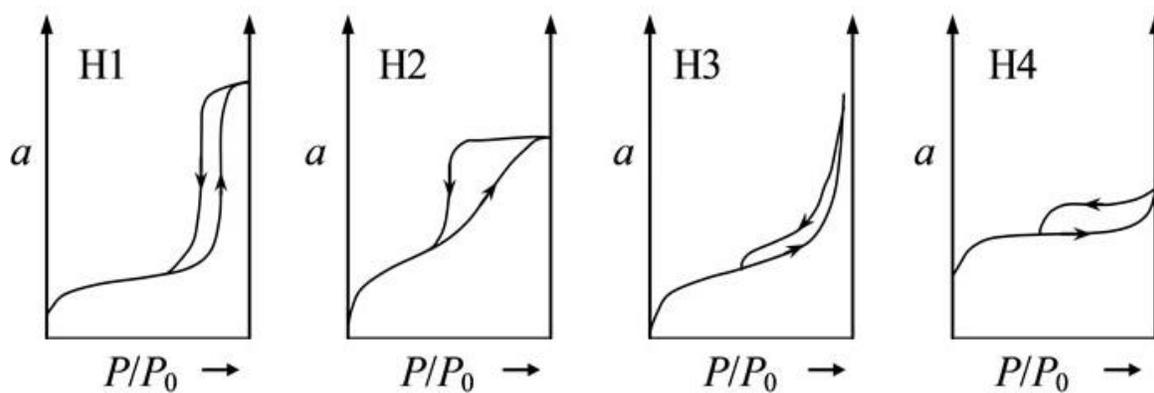
- Tipo I: Describe la saturación de una superficie al completar la monocapa.
- Tipo II: Común en la adsorción física, característica de una formación de multicapas
- Tipo III: Fenómeno similar a la de Tipo II, pero se presenta en casos específicos, como la condensación de vapor de agua en carbón activado.
- Tipo IV y V: Reflejan condensación capilar, reflejando un asentamiento antes de que la presión alcance la presión de saturación. Corresponden a sólidos mesoporosos.





**Figura 50.** Tipos de isothermas de adsorción [66, 67].

La adsorción y la desorción no muestran un comportamiento homogéneo en la isoterma, debido a que el diámetro de poro interno no es uniforme, de manera que la desorción ocurre a una relación de presión relativa diferente. Esta diferencia en el camino en la adsorción y desorción es un fenómeno conocido como ciclo de histéresis (Fig. 52).



**Figura 51.** Ciclos de histéresis distintos correspondientes a isothermas tipo IV y V de acuerdo con la IUPAC [68].



Un ciclo de histéresis H1 es característico de poros cilíndricos uniformes. El tipo H2, característico de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es representativo de poros en forma de gota. Un ciclo tipo H3 se da con poros de rendija no uniformes y finalmente, el ciclo H4 corresponde a poros con agregados de cristales donde la rama de adsorción a baja relación de presión es más pronunciada [69].

### **Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

La isoterma BET describe las diferentes etapas de adsorción de un gas en multicapas en una superficie. La derivación de la ecuación parte de los siguientes postulados:

1. Las moléculas del gas se adsorben físicamente en un sólido en múltiples capas.
2. No hay interacción entre cada capa de adsorción
3. La teoría de Langmuir es aplicable en cada capa
- 4.

A partir de tratamiento matemático, surge la ecuación BET:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1+(c-1)x)}; x = \frac{P}{P_o} \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde:

- v: Volumen de gas adsorbido a TPN
- $v_m$ : Volumen de la monocapa.
- c: Constante que relaciona el calor de adsorción y desorción en las superficies de cada capa.
- P: Presión del sistema
- $P_o$ : Presión relativa

Para calcular el valor de la constante “c” a partir del modelo BET, se recomienda obtener valores de presión relativa del intervalo de 0.05 a 0.35.



### Anexo 3: Ley de Bragg y cálculos relacionados a la difracción de rayos X

La ley de Bragg ayuda a determinar distancias interplanares de un cristal (material con estructura atómica periódica).

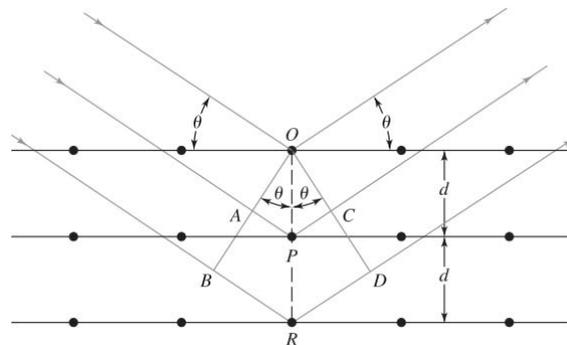
El haz de luz que choca con la superficie del material, formando un ángulo  $\theta$ , difractándose por un plano (la capa de átomos en la superficie). La porción no dispersada del haz penetra un plano, (la segunda capa de átomos), en donde se vuelve a difractar, hasta llegar al fondo del cristal. El efecto acumulativo de estos es la difracción total del haz de electrones. Asumiendo que los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular, se obtiene la ecuación:

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta \quad (\text{Ec. 15})$$

En donde:

- $d$ : La distancia interplanar del cristal.
- $\lambda$ : La longitud de onda incidente sobre el cristal.
- $\theta$ : El ángulo de difracción.
- $n$ : El orden de difracción, generalmente igual a la unidad.

Cabe recalcar que los rayos X sólo serán reflejados por el cristal, si el ángulo de incidencia cumple con la condición establecida por la ecuación anterior [71].



**Figura 52.** Difracción de rayos X por un cristal [71].



## Ecuación de Scherrer para determinación de tamaño de cristal

La ecuación de Scherrer es una relación que vincula el tamaño de las partículas cristalinas de un sólido con su patrón de difracción. Es un valor ampliamente utilizado en la cristalografía y en la difracción de rayos X para la determinación de tamaño de cristal de nanopartículas en forma de polvos [71].

La ecuación se representa como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde:

- D: Tamaño promedio del dominio cristalino.
- K: Factor adimensional con valor de 0.9.
- $\lambda$ : Longitud de onda de rayos X incidentes.
- $\beta$ : Parámetro que representa el ensanchamiento de línea calculado de la ecuación:

$$\beta = B - b \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde B es el ancho de pico a la media altura y b es la constante de corrección del equipo, en radianes.

- $\Theta$ : Ángulo de radiación de rayos X con respecto al plano de la muestra, en grados.



## Anexo 4: Tarjeta JCPDS 01-071-1179 para la fase cristalina de NiO

01-071-1179 Apr 24, 2015 12:16 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: NiO  
 Empirical Formula: NiO Weight %: Ni78.58 O21.42 Atomic %: Ni50.00 O50.00 ANX: AX  
 Compound Name: Nickel Oxide Mineral Name: Bunsenite

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 5.05

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [ AuthCell a: 4.178(1)Å AuthCell Vol: 72.93Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MoVol: 18.23 ]  
 Density [ Dcalc: 6.803g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 6.8g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(10) = 999.9(0.0003, 10)  
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.016

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 74.70  
 Crystal Data [ XtlCell a: 4.178Å XtlCell b: 4.178Å XtlCell c: 4.178Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 72.93Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ] Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 18.23Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-001-9373

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

| Seq | Operator |
|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| 1   | x,y,z    | 8   | -x,-z,-y | 15  | z,-x,-y  | 22  | -y,x,z   | 29  | -y,z,-x  | 36  | z,-y,x   | 43  | -x,-z,y  |
| 2   | -x,-y,-z | 9   | y,x,z    | 16  | -z,x,y   | 23  | z,-y,-x  | 30  | y,-z,x   | 37  | -x,-y,z  | 44  | x,z,-y   |
| 3   | z,x,y    | 10  | -y,-x,-z | 17  | y,-z,-x  | 24  | -z,y,x   | 31  | -x,z,-y  | 38  | x,y,-z   | 45  | -y,-x,z  |
| 4   | -z,-x,-y | 11  | z,y,x    | 18  | -y,z,x   | 25  | -x,y,-z  | 32  | x,-z,y   | 39  | -z,-x,y  | 46  | y,x,-z   |
| 5   | y,z,x    | 12  | -z,-y,-x | 19  | x,-z,-y  | 26  | x,y,z    | 33  | -y,x,-z  | 40  | z,x,-y   | 47  | -z,-y,x  |
| 6   | -y,-z,-x | 13  | x,-y,-z  | 20  | -x,z,y   | 27  | -z,x,-y  | 34  | y,-x,z   | 41  | -y,-z,x  | 48  | z,y,-x   |
| 7   | x,z,y    | 14  | -x,y,z   | 21  | y,-x,-z  | 28  | z,-x,y   | 35  | -z,y,-x  | 42  | y,z,-x   |     |          |

Atomic Coordinates:

| Atom | Num | Wyckoff | Symmetry | x   | y   | z   | SOF | IDP | AET |
|------|-----|---------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ni   | 1   | 4a      | m-3m     | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |     | 6-a |
| O    | 2   | 4b      | m-3m     | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |     | 6-a |

Pearson: cF8.00 Prototype Structure: NaCl Prototype Structure (Alpha Order): ClNa

Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Common Phase, Alternate Pattern, Forensic, Mineral Related (Mineral), Natural

Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

00-001-1239 (Deleted), 00-002-1216 (Deleted), 00-004-0835 (Alternate), 00-047-1049 (Primary), 01-071-4750 (Alternate), 01-071-4751 (Alternate), 01-073-1519 (Alternate), 01-073-1523 (Alternate), 01-075-0197 (Alternate), 01-075-0269 (Alternate), 01-078-0429 (Alternate), 01-080-5508 (Alternate), ✓ 03-065-2901 (Alternate), ✓ 04-001-9373 (Primary), ✓ 04-002-0665 (Alternate), ✓ 04-002-0895 (Alternate), ✓ 04-002-3058 (Alternate), ✓ 04-002-4405 (Alternate), ✓ 04-002-4789 (Alternate), ✓ 04-002-5335 (Alternate), ✓ 04-002-5667 (Alternate), ✓ 04-002-6535 (Alternate), ✓ 04-002-6856 (Alternate), ✓ 04-002-7138 (Alternate), ✓ 04-002-9096 (Alternate), ✓ 04-003-4315 (Alternate), ✓ 04-003-5840 (Alternate), ✓ 04-004-8992 (Alternate), ✓ 04-005-4393 (Alternate), ✓ 04-005-4472 (Alternate), ✓ 04-005-4791 (Alternate), ✓ 04-005-9695 (Alternate), ✓ 04-006-0196 (Alternate), ✓ 04-006-1675 (Alternate), ✓ 04-006-1894 (Alternate), ✓ 04-006-4880 (Alternate), ✓ 04-006-5353 (Alternate), ✓ 04-006-5513 (Alternate), ✓ 04-006-6545 (Alternate), ✓ 04-006-6925 (Alternate), ✓ 04-006-7439 (Alternate), ✓ 04-007-5695 (Alternate), ✓ 04-007-5986 (Alternate), ✓ 04-007-8202 (Alternate), ✓ 04-008-3533 (Alternate), ✓ 04-011-8441 (Alternate), ✓ 04-011-9039 (Alternate), ✓ 04-011-9041 (Alternate), ✓ 04-012-5501 (Alternate), ✓ 04-012-6347 (Alternate), ✓ 04-013-0266 (Alternate), ✓ 04-014-0442 (Alternate), ✓ 04-016-6318 (Alternate)

References:

| Type                 | DOI | Reference   |
|----------------------|-----|---|
| Primary Reference    |     | Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).  |
| Additional Reference |     | Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).   |
| Crystal Structure    |     | Crystal Structure Source: LPF.  |
| Structure            |     | *X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms". Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. Proc. Jpn. Acad. 55, 43 (1979). |

Database Comments: ANX: AX. Analysis: Ni1 O1. Formula from original source: NiO. ICSD Collection Code: 9866. Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 523 K (2nd ref., Tomaszewski), below R3-m. Wyckoff Sequence: b a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

© 2015 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2



01-071-1179

Apr 24, 2015 12:16 PM (5HB8C5J)

d-Spacings (10) - 01-071-1179 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056Å

| 2 $\theta$ | d(Å)     | I   | h | k | l | * | 2 $\theta$ | d(Å)     | I   | h | k | l | * | 2 $\theta$ | d(Å)     | I  | h | k | l | * |
|------------|----------|-----|---|---|---|---|------------|----------|-----|---|---|---|---|------------|----------|----|---|---|---|---|
| 37.2449    | 2.412170 | 669 | 1 | 1 | 1 |   | 79.3846    | 1.206080 | 121 | 2 | 2 | 2 |   | 129.1648   | 0.852831 | 99 | 4 | 2 | 2 |   |
| 43.2748    | 2.089000 | 999 | 2 | 0 | 0 |   | 95.0315    | 1.044500 | 46  | 4 | 0 | 0 |   | 146.6681   | 0.804056 | 46 | 5 | 1 | 1 |   |
| 62.8610    | 1.477150 | 475 | 2 | 2 | 0 |   | 106.9566   | 0.958499 | 53  | 3 | 3 | 1 |   |            |          |    |   |   |   |   |
| 75.3923    | 1.259710 | 170 | 3 | 1 | 1 |   | 111.0774   | 0.934229 | 124 | 4 | 2 | 0 |   |            |          |    |   |   |   |   |



## Anexo 5: Cálculo de constantes de rapidez de reacción

Con fines de cálculo de las constantes de rapidez de reacción, se acude al pseudo-primer orden de reacción con respecto a  $H_2$  [67]. Las condiciones de reacción lo permiten, pues:

$$[H_2] \gg [Aromático] \quad (Ec. 18)$$

El exceso de hidrógeno implica que la concentración de hidrógeno no cambia significativamente durante la reacción.

De acuerdo con las ecuaciones de primer orden, se tiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (Ec. 19)$$

Despejando e integrando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (Ec. 20)$$

$$-\ln C_A + \ln C_{A0} = kt \quad (Ec. 21)$$

Reordenando en términos de  $x_A$  (donde  $X_A$  es la conversión del reactivo A):

$$-\ln(1 - x_A) = -kt = -\ln\left(\frac{C_A}{(C_A)_0}\right) \quad (Ec. 23)$$

Esta ecuación corresponde a una línea recta, donde el valor de la constante de rapidez  $k$  se obtiene del valor de la pendiente.

