



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

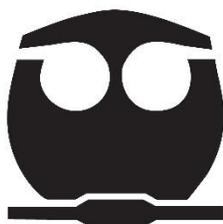
**“Catalizadores de Ni/SBA-15 preparados por el
método de doble disolvente para la
hidrodeoxigenación de anisol”**

TESIS

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

PRESENTA:

Flores Ortiz Juan Carlos



Ciudad Universitaria, CDMX, 2019



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: Ruiz Trejo Rodolfo
VOCAL: Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna
SECRETARIO: Profesor: Lemus Barajas Ma. Guadalupe
1er. SUPLENTE: Profesor: Valle Arizmendi Leticia
2° SUPLENTE: Profesor: Maya Romero Amparo

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 (S):

Flores Ortiz Juan Carlos

Agradecimientos

A la Dra. Tatiana E. Klimova por las oportunidades que me otorgó, por su apoyo, interés, paciencia y consejo en este trabajo.

A la M. en I. Haydee Vargas Villagrán por su ayuda en todo momento, por su paciencia conmigo y su amistad.

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

Al CONACYT por la beca otorgada de Ayudante de Investigador Nivel III y al proyecto PAPIIT IN-115218 por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

Al I. Q. Rafael Iván Puente Lee (USAII-UNAM), por la ayuda brindada en el análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna (USAII-UNAM), por los análisis de difracción de rayos X de polvos.

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

A la UNAM y a la Facultad de Química por ser mi segunda casa y ofrecerme la mejor formación académica que pude tener, mi formación como deportista, todas las herramientas y oportunidades.

Contenido

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
3. ANTECEDENTES.....	9
3.1 CATÁLISIS	9
3.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	10
3.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SÓLIDO	12
3.4 SOPORTES.....	13
3.5 SBA-15	14
3.6 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	16
3.6.1 IMPREGNACIÓN INCIPIENTE HÚMEDA.....	17
3.6.2 DOBLE DISOLVENTE	18
3.7 HDO.....	19
3.8 ESTUDIOS PREVIOS DE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS EN SBA-15	20
4. OBJETIVOS.....	22
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	22
4.2 OBJETIVOS PARTICULARES	22
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
5.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE SBA-15	23
5.1.1 CALCINADO	24
5.1.2 EXTRACCIÓN.....	25
5.2 PREPARACION DE CATALIZADORES	26
5.2.1 IMPREGNACION INCIPIENTE HÚMEDA.....	26
5.2.2 DOBLE DISOLVENTE.....	27
5.3 CARACTERIZACIÓN	29
5.3.1 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	29
5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)	30
5.3.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO	31

5.3.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE POLVOS.....	37
5.3.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE ÁNGULOS BAJOS	39
5.3.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS) ..	39
5.3.7	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	40
5.3.8	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH ₃)	41
5.3.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	42
5.4	EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	42
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
6.1	ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	44
6.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).....	47
6.3	FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	52
6.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE POLVOS.....	56
6.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE ÁNGULOS BAJOS	59
6.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS)	60
6.7	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	63
6.8	DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD- NH ₃).....	66
6.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	69
6.10	EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	72
7.	CONCLUSIONES	81
8.	REFERENCIAS	82
9.	ANEXOS.....	88
	ANEXO 1. MÉTODO BJH	88
	ANEXO 2. TARJETA JCPDS 01-071-1179 PARA LA FASE CRISTALINA DE NiO	90
	ANEXO 3. CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.....	91

Índice de figuras

Fig. 1. Estructura de la producción de energía primaria en México (Fuente SENER, 2016).	2
Fig. 2. Principales productores de biodiesel del mundo (2015) [2].	6
Fig. 3. Representación esquemática de una reacción catalítica heterogénea en un catalizador poroso.	11
Fig. 4. Esquema de formación de la estructura mesoporosa del SBA-15 [17].	15
Fig. 5. Representación de los grupos OH internos y externos de la estructura SBA-15.....	16
Fig. 6. Representación esquemática de un fragmento típico de lignina.	21
Fig. 7. Diagrama de flujo de la síntesis de SBA-15.	24
Fig. 8. Esquema de la formación del soporte SBA-15.....	25
Fig. 9. Diagrama de flujo para el método de impregnación incipiente húmeda.	27
Fig. 10. Diagrama de flujo para la incorporación de Ni en SBA-15 por el método de doble disolvente.....	28
Fig. 11. Tipos principales de señales generadas por la incidencia del rayo de electrones en SEM y TEM [40].	29
Fig. 12. Tipos de isotermas de adsorción [49]......	34
Fig. 13. Tipos de ciclos de histéresis [49]......	36
Fig. 14. Tipos de poros [50]......	36
Fig. 15. Modelos comúnmente empleados para representar la forma de poros [50].	36
Fig. 16. Ilustración de la ley de Bragg.	38
Fig. 17. Diagrama funcional del reactor.....	43
Fig. 18. Diagrama de flujo para la reacción de HDO.	44
Fig. 19. Imagen SEM del catalizador NSCAIM y mapeos de los elementos.	45
Fig. 20. Imagen SEM del catalizador NSCADD y mapeos de los elementos.	45
Fig. 21. Imagen SEM del catalizador NSEXCA y mapeos de los elementos.	46
Fig. 22. Imagen SEM del catalizador NSEXDD y mapeos de los elementos.	46
Fig. 23. Micrografía del catalizador reducido NSCAIM (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSCAIM (B)......	48

Fig. 24. Micrografía del catalizador reducido NSCADD (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSCADD (B).	49
Fig. 25. Micrografía del catalizador reducido NSEXIM (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSEXIM (B).	50
Fig. 26. Micrografía del catalizador reducido NSEXDD (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSEXDD (B).	51
Fig. 27. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ en los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.	52
Fig. 28. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM y NSCADD.	53
Fig. 29. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ del soporte SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM y NSEXDD.	54
Fig. 30. Distribución de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.	55
Fig. 31. Distribución de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.	55
Fig. 32. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-CA y SBA-15-EX.	56
Fig. 33. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD en su estado oxidado.	57
Fig. 34. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD en su estado oxidado.	57
Fig. 35. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-CA y SBA-15-EX.	59
Fig. 36. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.	60
Fig. 37. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.	60
Fig. 38. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-CA y SBA-15-EX.	61

Fig. 39. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.....	62
Fig. 40. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.....	62
Fig. 41. Perfiles de TPR de catalizadores NSCAIM y NSCADD.....	63
Fig. 42. Perfiles de TPR de catalizadores NSEXIM y NSEXDD.	64
Fig. 43. Resultados de TPD de amoniaco de soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.	67
Fig. 44. Resultados de TPD de amoniaco de los catalizadores soportados en SBA-15-CA.	68
Fig. 45. Resultados de TPD de amoniaco de los catalizadores soportados en SBA-15-EX.....	69
Fig. 46. Espectros de infrarrojo de soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.	70
Fig. 47. Efecto del tratamiento térmico en la estructura del SBA-15.	71
Fig. 48. Espectros de infrarrojo de soporte SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM y NSCADD.	71
Fig. 49. Espectros de infrarrojo de soporte SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM y NSEXDD.....	72
Fig. 50. Esquema propuesto de reacción de HDO en anisol.....	73
Fig. 51. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSCAIM.....	74
Fig. 52. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSCADD.	74
Fig. 53. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSEXIM.	75
Fig. 54. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSEXDD.....	76
Fig. 55. Perfil de CHA en función de la conversión de anisol.....	77
Fig. 56. Perfil de CME en función de la conversión de anisol.	77
Fig. 57. Conversión de anisol en función del tiempo de reacción.....	79

Índice de tablas

Tabla 1. Ejemplos de reacciones catalíticas con su fase activa.....	12
Tabla 2. Nomenclatura de los soportes y catalizadores sintetizados.	28
Tabla 3. Composición química elemental porcentual promedio de catalizadores soportados en SBA-15.	47
Tabla 4. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.	56
Tabla 5. Tamaño de cristal promedio de óxido de níquel en los catalizadores.	58
Tabla 6. Consumo de hidrógeno de los catalizadores y grado de reducibilidad....	65
Tabla 7. Resultados de acidez mediante TPD de amoniaco.....	68
Tabla 8. Selectividad relativa de productos de reacción al 50% de conversión de anisol, en función del rendimiento de cada producto.	78
Tabla 9. Actividad de los catalizadores Ni/SBA-15 en la hidrodeoxigenación de anisol a 280 °C.....	81

Siglas, nomenclatura y abreviaciones

EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de Energía Dispersiva)
HDO	Hidrodeoxigenación
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Alta Resolución)
IR	Infrarrojo
NSCADD	Catalizador de Ni soportado en SBA-15 calcinado, sintetizado por el método de doble disolvente
NSCAIM	Catalizador de Ni soportado en SBA-15 calcinado, sintetizado por el método de impregnación incipiente húmeda
NSEXDD	Catalizador de Ni soportado en SBA-15 extraído, sintetizado por el método de doble disolvente
NSEXIM	Catalizador de Ni soportado en SBA-15 extraído, sintetizado por el método de impregnación incipiente húmeda
PMS	Periodic Mesoporous Silica (Sílice mesoporosa periódica)
SBA-15-CA	Soporte SBA-15 calcinado
SBA-15-EX	Soporte SBA-15 extraído
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
TEOS	Tetraethyl Orthosilicate
TPD	Temperature Programmed Desorption (Desorción a Temperatura Programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)
UV-Vis	Radiación Ultravioleta-Visible
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X)

1. RESUMEN

Los biocombustibles derivados de la pirólisis de la biomasa, también llamados biocombustibles de segunda generación, se presentan como una alternativa viable a los combustibles de origen fósil por su potencial desarrollo, dado que se puede aprovechar la infraestructura de las refinerías existentes. Sin embargo, el alto contenido de oxígeno que contienen los bioaceites de pirólisis es perjudicial para su aplicación como combustible de autotransporte, es por ello que se aplica el hidroprocesamiento catalítico para la remoción de oxígeno, hidroxigenación (HDO).

En el presente trabajo, se sintetizaron cuatro catalizadores de Ni con una carga de 10% en peso en soportes de sílice mesoestructurada SBA-15 comparando dos métodos de preparación, impregnación incipiente húmeda y doble disolvente. Además de modificar el método de remoción del agente direccional de estructura en la síntesis del soporte, por calcinación y por extracción con etanol y HCl.

Los catalizadores y soportes se caracterizaron por las técnicas de: análisis químico mediante microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva, fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos en ángulos altos y bajos, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, reducción a temperatura programada, desorción de amoníaco a temperatura programada y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Además, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidroxigenación de la molécula modelo anisol a 280°C y 34 bar de presión de hidrógeno, mostrando el efecto del método de preparación y grado de hidroxilación del soporte en la dispersión de óxido de níquel, reducibilidad, actividad y selectividad de los catalizadores preparados.

2. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los combustibles que se usan hoy en día en el sector transporte (gasolina, diésel y turbosina) son derivados del petróleo. Las reservas del petróleo disminuyen en el mundo debido a una explotación desmedida, y por otro lado, cada vez se extrae una mayor cantidad de petróleo con altos contenidos de compuestos de azufre, nitrógeno, metales, etc. que aumentan el costo de la refinación de diferentes fracciones del crudo para la producción de combustibles que cumplan con las especificaciones ambientales [1].

Actualmente, en todo el mundo se está buscando desarrollar nuevos combustibles renovables, alternativos a los combustibles de origen fósil, que puedan ser usados en los vehículos actuales sin modificarlos significativamente.

Con la crisis del petróleo que se vivió en la década de los setenta, disminuyó su oferta, por lo que su precio se disparó de forma exorbitante, así como el precio de la gasolina. A fines de 1979, a raíz de la crisis de los precios del petróleo, se estableció una mezcla de gasolina y etanol, donde los biocombustibles se presentaban como una alternativa al alza de los precios del petróleo y al posible agotamiento de los recursos no renovables [2]

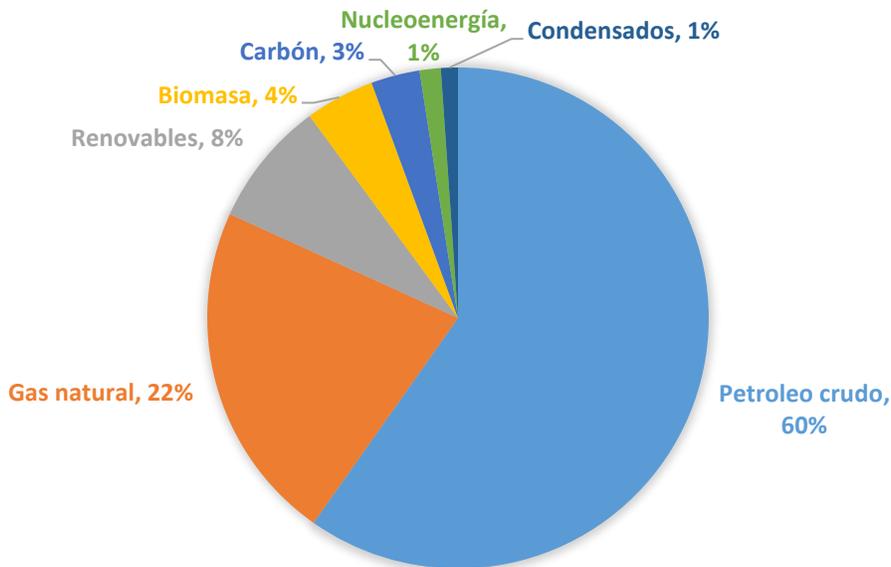


Fig. 1. Estructura de la producción de energía primaria en México (Fuente SENER, 2016).

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 menor medida el uso de la gasolina en el transporte o destinados a producir electricidad (Fig. 1).

El término biomasa se refiere a cualquier tipo de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato en el proceso biológico de organismos vivos, como plantas o sus desechos metabólicos; el concepto de biomasa comprende productos tanto de origen vegetal como de origen animal. En la actualidad se ha aceptado este término para denominar al grupo de materias primas de tipo renovable, quedando por tanto fuera de este concepto, los combustibles fósiles o los productos orgánicos derivados de ellos [2].

El empleo de los biocombustibles tiene como objetivo principal, reducir las emisiones de gases invernadero que sobrecalientan la superficie terrestre y aceleran el cambio climático. El uso de la biomasa para consumo energético reduce las emisiones de CO₂ en la atmósfera a diferencia del uso de hidrocarburos, lo que permite disminuir el impacto negativo que se tiene por parte de los combustibles fósiles sobre el cambio climático.

Los biocombustibles de origen biológico pueden sustituir parte del consumo de los combustibles fósiles tradicionales como el petróleo y el carbón, este tipo de combustibles se encuentran casi siempre en forma líquida y se usa para accionar los motores de combustión del transporte terrestre. Los biocombustibles más desarrollados y usados son el bioetanol y el biodiesel; otras alternativas son el biopropanol y el biobutanol, que son hasta ahora menos populares.

Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones [3].

Biocombustibles de primera generación

Los insumos para esta generación son de procedencia agrícola y están conformados por las partes alimenticias de las plantas, las cuales tienen un alto contenido de almidón, azúcares y aceites. Ejemplos de estas materias son: el jugo de la caña de azúcar, granos de maíz, aceite de semilla de girasol, aceite de soya, etc.

Estos biocombustibles son producidos empleando tecnología convencional como la fermentación (para azúcares y carbohidratos), la digestión anaerobia (para los desperdicios orgánicos) y la transesterificación (para los aceites y grasas). De estos procesos se obtiene el etanol, metanol (a partir de azúcares), biodiesel (a partir de aceites), y biogás (a partir de desechos orgánicos).

Las ventajas de estos combustibles son su facilidad de procesamiento, sus bajas emisiones de gases de efecto invernadero, son considerados como energías renovables en la medida en que el ciclo de plantación y cosecha se podrían repetir indefinidamente, teniendo en cuenta que no se agoten los suelos ni se contaminen los campos de cultivo, además de que genera beneficios a los productores de campo, sin embargo, tiene como desventajas el desvío de recursos alimenticios hacia la producción de energéticos y un elevado consumo de agua dulce.

Los biocombustibles líquidos de primera generación son los más socorridos; desde el año 2009 se está produciendo aproximadamente el equivalente a 20 millones de toneladas de biocombustibles líquidos, lo que representa el 1% del consumo total mundial [2].

Biocombustibles de segunda generación

Los biocombustibles de segunda generación se distinguen de los de primera generación en dos aspectos: dado que se obtienen de vegetales que no tienen una función alimentaria, generados por residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa, como son el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo del maíz, aserrín, hojas y ramas secas, etc., además de que se producen con

innovaciones tecnológicas que permitirán ser más ecológicos y avanzados que los actuales, donde los procesos de producción tienen un nivel de complejidad más alto que los de primera generación, por ejemplo, la sacarificación-fermentación y el proceso Fischer-Tropsch.

Mediante los procesos de segunda generación se fabrican etanol, metanol, gas de síntesis, biodiesel, entre otros.

La ventaja principal en la producción de estos biocombustibles es la inexistencia de desviaciones de alimentos provenientes de la agricultura hacia el sector energético, ya que al disponer de una mayor variedad de materias primas y no ser comestibles, no compiten con la función alimentaria, de manera que no son alternativos a los alimentos y pueden plantarse en áreas no agrícolas ni ganaderas, pero su desventaja es la baja ganancia en disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero durante el procesamiento de los insumos, respecto a los biocombustibles de primera generación.

Biocombustibles de tercera generación

En estos, los insumos son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina “cultivos energéticos”. Entre estos vegetales están los pastos, árboles y plantas de crecimiento rápido y las algas verdes.

Esta generación se basa en la utilización de cultivos energéticos especialmente diseñados o adaptados a través de técnicas avanzadas de genética molecular, genómica y el diseño tradicional de cultivos transgénicos, a efecto de obtener materias primas más eficientes para la conversión en biocombustibles y bioproductos [4].

Biocombustibles de cuarta generación

En esta clasificación se encuentran los biocombustibles que son producidos a partir de microorganismos genéticamente modificados (bacterias y algas), las cuales emplean una fuente de carbono para la producción de los mismos.

La aplicación de esta tecnología tiene ciertas ventajas, debido a que a pesar de que las microalgas crecen en un medio acuático, necesitan menos agua que los cultivos terrestres y pueden ser cultivadas en agua de mar o en cuerpos de agua en tierras no cultivables, por lo que no compiten por recursos con la agricultura convencional. Además de que su cultivo no requiere herbicidas, ni pesticidas y los nutrientes requeridos por las microalgas (especialmente nitrógeno y fósforo) pueden obtenerse de aguas residuales. Por otra parte, el proceso tiene limitaciones termodinámicas, debido a que el consumo energético que presenta es mayor al aporte que podría proporcionar el combustible por sí mismo. Esto se debe al alto consumo energético de las operaciones unitarias como en el bombeo de agua, la transferencia de CO₂, la mezcla de la suspensión de cultivo y la recolección-deshidratación de las algas. [5].

Actualmente en el mundo (Fig. 2) la era de biocombustibles renovables está revolucionando, tal es el caso del biodiésel, que representa una mezcla de ésteres mono-alquilados producidos a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con alcoholes de cadena corta, que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del diésel o gasóleo obtenido del petróleo.

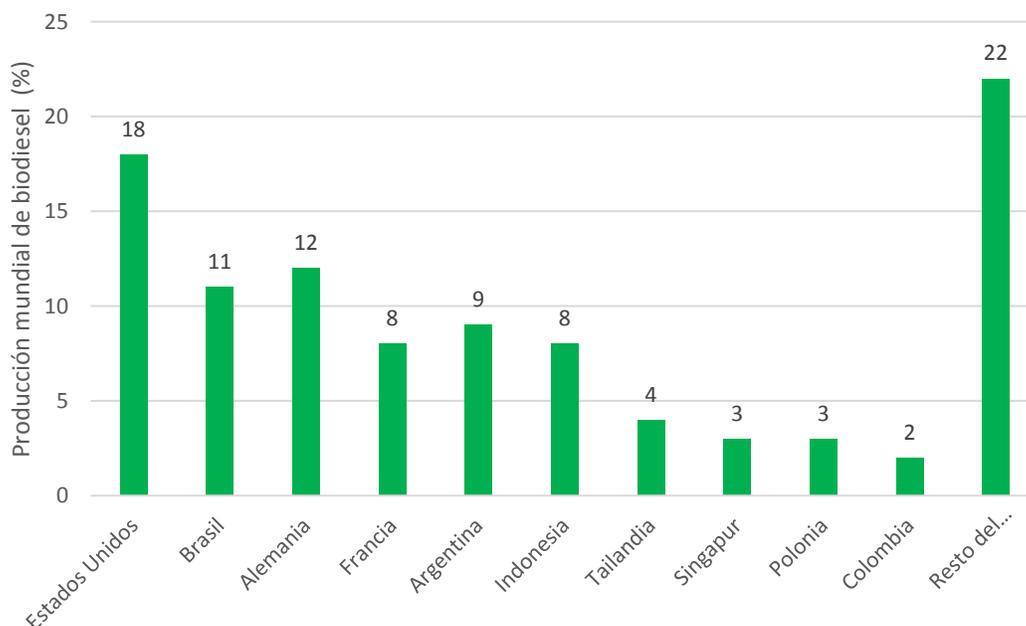


Fig. 2. Principales productores de biodiésel del mundo (2015) [2].

Sin embargo, la producción actual de biodiesel y bioetanol no satisface la demanda de bicombustibles para el sector transporte, por ello, el tratamiento de biomasa para la obtención de estos es relevante. Para esto, el tratamiento termoquímico conocido como pirólisis, presenta la mejor relación costo-eficiencia. Fundamentalmente, la pirólisis de la biomasa consiste en la descomposición térmica de material de origen vegetal a una temperatura entre 400 y 700 °C y en ausencia de oxígeno. La pirólisis es seguida por el rápido enfriamiento, separación y condensación de un líquido. Los productos de este fenómeno son: biocarbon, gas de síntesis y líquido de pirólisis, siendo este último producto el que se encuentra en mayor proporción. El bioaceite obtenido es una mezcla compleja de diferentes compuestos orgánicos con los grupos ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles y derivados y además de compuestos con nitrógeno.

El bioaceite obtenido tiene una serie de desventajas: una capacidad energética menor que los hidrocarburos (parafinas y olefinas) debido a la presencia de átomos de oxígeno en su estructura, sus propiedades disolventes pueden ablandar y degradar ciertos materiales como el caucho y el poliuretano, así como una alta temperatura de fusión (16-18 ° C). Esta desventaja energética se puede mitigar disminuyendo o eliminando el oxígeno presente en el bioaceite pirolizado mediante el proceso catalítico conocido como la hidroxigenación (HDO), que lleva a la formación de un combustible renovable con las características muy similares al diésel convencional [6].

El biodiesel renovable presenta ventajas en comparación con el diésel derivado del petróleo, las más importantes son: bajo impacto ambiental, se produce a partir de aceites vegetales o grasas de cualquier origen que son recursos renovables, presenta una gran lubricidad que extiende la vida útil del motor, no es tóxico y es fácilmente biodegradable [7-9].

El biodiésel es el único combustible que puede usarse directamente en cualquier motor diésel, sin necesidad de hacer algún tipo de modificación debido a las similitudes que presenta, lo que hace que un motor que ya está en uso tenga la alternativa de operar de forma más limpia. Cabe mencionar que el motor diésel

originalmente se diseñó para que funcionara con aceite vegetal, pero esto implicaba un problema, ya que la maquinaria no podía lidiar con la viscosidad del aceite. El biodiésel, a diferencia del aceite, puede presentar una viscosidad igual a la del diésel convencional [10].

El desarrollo de catalizadores heterogéneos eficientes en el proceso de hidroxigenación es un área que ha sido investigada por más de dos décadas. En ellos, se estudia la actividad y selectividad hacia los compuestos deoxigenados ya sea por efecto de la fase activa, el soporte o promotor utilizado, el método de preparación, métodos de activación, entre otros.

En el presente trabajo se prepararon y evaluaron catalizadores de níquel soportados en un material de sílice mesoestructurado, SBA-15, en la reacción de hidroxigenación. El níquel se utilizó como alternativa a los metales nobles debido a su menor costo y fácil accesibilidad, además de que se ha reportado que este metal de transición tiene resultados favorables en la reacción de HDO.

En la síntesis del material SBA-15, se evaluaron dos procesos independientes en la remoción del tensoactivo, siendo uno el método general de calcinación y un segundo por extracción con etanol y HCl, con la finalidad de obtener diferentes grados de hidroxilación en la superficie del soporte.

También la preparación de los catalizadores se realizó por 2 métodos distintos, el método convencional (impregnación incipiente húmeda) y por el método de doble disolvente.

Estas variables permitieron establecer los efectos del método de preparación, así como de las características del soporte en el desempeño catalítico de Ni/SBA-15 en la HDO de anisol.

3. ANTECEDENTES

3.1 CATÁLISIS

El concepto de catálisis fue propuesto por Berzelius en 1836, al descubrir nuevos métodos para aumentar la rapidez de reacción. Actualmente la catálisis es clave para las transformaciones químicas, utilizando catalizadores que pueden acelerar la rapidez de reacción sin ser consumidos [11].

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez de una reacción química, disminuyendo la energía de activación al proceder por mecanismo diferente, pero que no se consume durante la reacción ni afecta la estequiometría de la misma [12].

Un catalizador participa en la conversión de reactivos a productos a través de una serie de pasos elementales, en donde el catalizador participa mientras se regenera a su forma original al final de cada ciclo durante su tiempo de vida, cambiando la cinética de la reacción, pero no su termodinámica [13].

Existen varios aspectos a considerar en un catalizador [14]:

- Aumenta la rapidez de reacción, en relación con la reacción no catalizada.
- No interviene en la estequiometría de la reacción, sin embargo, aparece directa o indirectamente en la ecuación de rapidez de reacción. No es reactivo ni producto en el sentido estequiométrico.
- La cantidad de catalizador no cambia durante la reacción.
- El catalizador no afecta la naturaleza química de los productos, esto se aplica si más de una reacción es posible, debido a que el catalizador puede modificar la selectividad en la reacción.
- El catalizador no afecta la termodinámica de la reacción, es decir, afecta la rapidez de reacción, pero no la espontaneidad. No afecta la constante de equilibrio de la reacción.
- Ya que el catalizador acelera el acercamiento al equilibrio químico, el catalizador acelera tanto la reacción directa como la reacción inversa.
- El catalizador está involucrado en el mecanismo de reacción, aumentando la rapidez de la misma, ya que proporciona un camino alternativo a la reacción sin

catalizar, este camino distinto generalmente se representa por la formación de un intermediario entre el catalizador y alguno de los reactivos, seguido de la aparición de los productos y la regeneración del catalizador. El camino alternativo usualmente está asociado con una energía de activación inferior a la de la reacción no catalítica.

Un buen catalizador:

- Debe exhibir una buena selectividad para la producción de los productos deseados y una mínima producción de subproductos.
- Debe alcanzar una rapidez de reacción adecuada a las condiciones de reacción del proceso.
- Debe mostrar un funcionamiento estable por largos periodos de tiempo a las condiciones de reacción, o en su defecto, poder regenerar su buen funcionamiento por un tratamiento adecuado a la desactivación del catalizador.
- Debe proveer una buena accesibilidad, de reactivos y productos, a los sitios activos

3.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

La catálisis heterogénea sucede cuando el catalizador y los reactantes se encuentran en diferentes fases, generalmente se refiere al fenómeno catalítico que involucra a un catalizador sólido y reactantes en fase gaseosa o líquida, dado que la mayoría de los procesos industriales son de este tipo. Por ejemplo, la oxidación de SO_2 , las transformaciones de los hidrocarburos como el cracking, deshidrogenación, isomerización, desulfuración, entre otras. Aproximadamente el 80% de las reacciones catalíticas comerciales involucran catálisis heterogénea [13], debido principalmente a la facilidad de recuperación del catalizador del medio reaccionante.

La catálisis heterogénea es un proceso de superficie, y una implicación importante en ella es que la rapidez de reacción observada incluye efectos de la rapidez de los procesos de transporte, adicionales a la rapidez de la reacción.

Cuando una reacción catalítica heterogénea se lleva a cabo, diferentes fenómenos físicos y químicos ocurren en la siguiente secuencia [15] (Fig. 3):

- I. Transferencia de masa de los reactantes del seno del fluido hacia la superficie del catalizador
- II. Difusión de los reactantes desde la superficie del catalizador hacia los poros
- III. Quimisorción de al menos un reactante en la superficie interna del catalizador
- IV. Reacción química en la superficie del catalizador
- V. Desorción de los productos formados en la superficie del catalizador
- VI. Difusión de los productos desde la superficie catalítica interna hasta la superficie externa del catalizador
- VII. Transferencia de los productos desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido

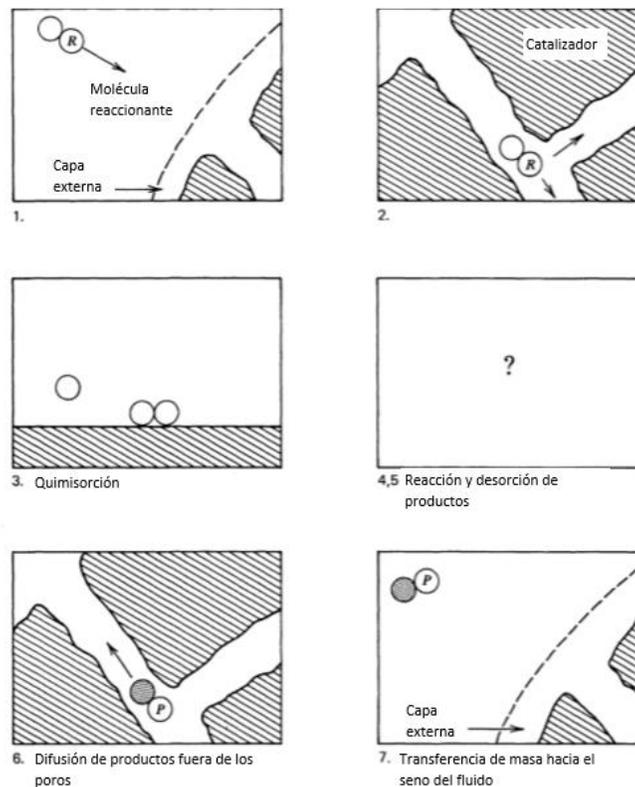


Fig. 3. Representación esquemática de una reacción catalítica heterogénea en un catalizador poroso.

3.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SÓLIDO

Fase activa

Es el componente que determina la actividad catalítica. La fase activa puede ser un metal, su óxido, su sulfuro, etc. En la Tabla 1 se muestran algunas reacciones catalíticas con diferentes fases activas.

Para la hidrodeoxigenación se han utilizado diferentes metales como fase activa, por ejemplo, el Pt, pero debido a su elevado costo se han estudiado diferentes alternativas a este metal como fase activa. El Co, Cu, MoO₃ y Ni han demostrado tener una buena actividad en esta reacción además de que su costo es significativamente menor al costo del Pt.

Tabla 1. Ejemplos de reacciones catalíticas con su fase activa.

	Tipo de fase activa	Reacciones catalizadas
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis, oxidación.
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos, isomerización, alquilación
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodeoxigenación.
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, síntesis de amoníaco.

Soporte

Los soportes son materiales que sirven como un medio para dispersar la fase activa y así obtener una gran área superficial activa con una cantidad baja de material activo. Los catalizadores soportados son generalmente convenientes cuando la fase activa resulta ser un material costoso, como lo son los metales nobles.

Promotor

El promotor es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo

son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente la actividad catalítica, modifican la selectividad o mejoran la resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor, si bien en algunos casos se ha observado la intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características termo-mecánicas del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador.

Los promotores se clasifican como promotores físicos o químicos. Los aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico depositado se llaman promotores físicos. Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se denomina promotor químico [16].

3.4 SOPORTES

Los soportes deben contar con algunas características que permitan incrementar la dispersión de fase activa, así como el acceso de los reactantes, entra ellas:

- Inertividad o baja actividad catalítica.
- Resistencia mecánica.
- Estabilidad térmica.
- Alta área superficial.
- Porosidad adecuada al tamaño de molécula a tratar.

Los materiales más utilizados como soportes son óxidos metálicos o carbonos estables de superficie específica alta como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , zeolitas (silicoaluminatos) y carbón activado. Incluso, se han utilizado soportes de carbón como nanotubos y grafenos, los cuales desafortunadamente presentan características microporosas que no son adecuadas para transformaciones catalíticas de moléculas grandes.

Entre los soportes más utilizados, se distinguen:

Alúmina (Al_2O_3). Relativamente económico y se puede preparar en formas con alta área superficial acopladas a estructuras porosas fácilmente accesibles.

Sílice (SiO₂). Sólidos mesoporosos de gran estabilidad térmica y mecánica y con accesibilidad controlada a la superficie sólida, resultado de su porosidad.

Titania (TiO₂). Soporte mesoporoso con propiedades semiconductoras, con capacidad de formar estructuras tubulares por métodos electroquímicos o hidrotérmicos.

Zeolitas (aluminosilicatos). De estructura cúbica con cavidades microporosas definidas, está formada por tetraedros de SiO₄ y AlO₄ con carga 2-, lo que la hace propicia a intercambio iónico y, suele absorber moléculas suficientemente pequeñas para poder entrar por los canales y excluir a las partículas mayores.

3.5 SBA-15

El SiO₂ se considera un material inerte, además de poseer un alto punto de fusión (1610°C), y de ser insoluble en agua. Estas características son las que le permiten actuar como un buen soporte en el área de la catálisis, y por ello, para aumentar el área superficial de este material, se han desarrollado mesoestructuras ordenadas de sílice, conocidas como PMS (periodic mesoporous silica, sílice mesoporosa periódica). Recientemente, las PMS's se han estudiado por tener un futuro prometedor en distintas aplicaciones. El desarrollo de materiales de PMS como lo son el MCM-41, HMS y SBA-15, han abierto un vasto campo de investigación con respecto a sus propiedades estructurales y a sus muchas posibles aplicaciones en catálisis, sensores y nanoelectrónicos. En el campo de la catálisis, estos materiales de sílice ofrecen nuevas oportunidades de crear altas dispersiones y una mayor accesibilidad a sitios catalíticos depositados en la estructura de la sílice.

Los materiales mesoporosos han atraído considerable atención debido a su elevada área superficial (>600 m²/g), distribución de tamaño de poro uniforme y a su potencial en el campo de catálisis y separación. Dentro de los materiales mesoporosos de sílice, el SBA-15 presenta tamaños de poro y espesor de pared más grandes.

El soporte SBA-15 fue sintetizado por *D. Zhao y colaboradores* en 1998 [17] en la Universidad de California, Santa Barbara. SBA es la abreviación de Santa Barba Amorphous y es uno de los materiales mesoporosos con arreglo de poros hexagonal más importantes en la actualidad, debido a su fácil síntesis, tamaño de poro ajustable, grosor de pared y notable estabilidad hidrotérmica.

El soporte SBA-15 presenta una estructura hexagonal 2D formada por óxido de silicio con un grosor de pared entre 3 a 7 nm y tamaños de poro con una amplitud de entre 4.6 y 30 nm, una elevada área superficial (690-1040 m²/g) además de ser térmicamente estable (~1000°C) y químicamente inerte [17]. El SBA-15 se sintetiza en un proceso cooperativo de autoensamble en condiciones ácidas usando un copolímero tribloque como plantilla y ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como la fuente de silicio. El copolímero que actúa como tensoactivo, suele utilizarse en su forma neutra por su nula toxicidad y presenta un efecto importante sobre el tamaño de poro así como el arreglo de poros ordenados, pues en soluciones acuosas por su carácter anfotérico, tiende a formar micelas (Fig. 4) en un valor específico de concentración (CMC – Concentración micelar crítica) o en un valor específico de temperatura (TKr – Temperatura Krafft) donde la solubilidad es igual a la CMC.

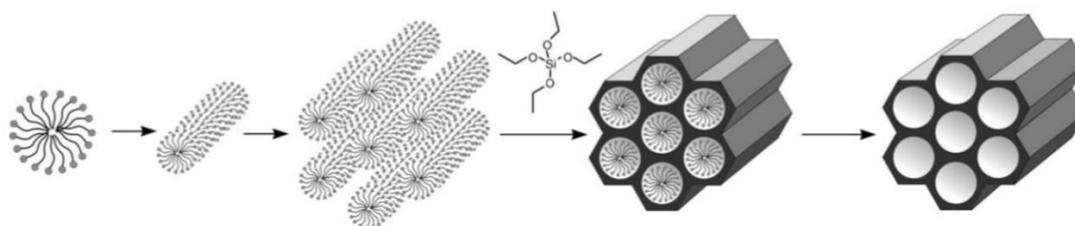


Fig. 4. Esquema de formación de la estructura mesoporosa del SBA-15 [17].

En el caso de Pluronic P123, el nombre comercial para PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ (poli óxido de etileno-polióxido de propileno-polióxido de etileno), se ha demostrado que a bajas temperaturas los bloques PEO y PPO existen como monómeros individuales en solución acuosa y, cuando se incrementa la temperatura, el bloque PPO incrementa su carácter hidrofóbico formando micelas mediante un proceso

asociativo cerrado. Estas micelas tienen una forma esférica con un núcleo denso formado por los bloques de PPO. Después de la polimerización para formar SiO_2 , el tensoactivo se puede remover por calcinación, lavado, extracción con CO_2 a condiciones supercríticas o digestión con microondas. De estos métodos, los dos primeros son los más utilizados. En la calcinación el componente orgánico combustiona formando CO_2 y en el lavado, generalmente se utilizan disolventes puros como agua, etanol y acetona para extraer el tensoactivo. El lavado con agua y etanol puede incrementar el área superficial reduciendo el área de microporos residuales. Como resultado, se obtiene una mesoestructura de sílice con dos dominios superficiales accesibles: la superficie interna del mesoporo (que es la más abundante, pero menos accesible) y la superficie externa, que representa una pequeña parte del área superficial total (Fig. 5) en las que se encuentran grupos Si-OH (silanol). Estos grupos $-\text{OH}$ tienen un carácter ácido débil que pueden afectar en la reacción de HDO.

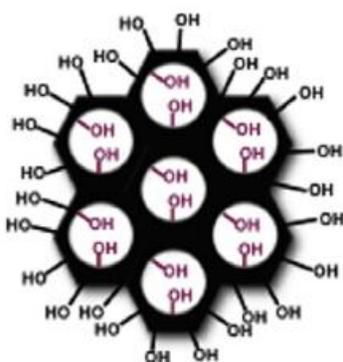


Fig. 5. Representación de los grupos OH internos y externos de la estructura SBA-15.

La introducción de precursores metálicos en los mesoporos del SBA-15 es facilitado por la gran cantidad de grupos $-\text{OH}$ con los que puede interactuar, donde la elevada área superficial del soporte puede ser aprovechada para obtener una alta dispersión de la fase activa en la estructura de la sílice [18].

3.6 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La mayoría de los catalizadores sólidos contienen dos componentes, la fase activa y el soporte. El soporte provee la forma y tamaño del cuerpo del catalizador que, a su vez, determina el área superficial, la resistencia mecánica, y la estructura porosa.

Generalmente, el componente que posee la actividad catalítica debe ser aplicado cuidadosamente en la superficie interna del soporte. La distribución deseada del componente activo dentro de la superficie del soporte depende de las condiciones bajo las cuales el catalizador será empleado. Las características de un catalizador están definidas por la forma en que la fase activa se incorpora al soporte, de su interacción con este y la dispersión que presenta.

Existen distintos métodos de preparación de catalizadores como lo son la impregnación incipiente húmeda, el método de doble disolvente, la coprecipitación, el depósito-precipitación, etc. Para los catalizadores heterogéneos, la impregnación incipiente húmeda es el método convencional y más sencillo de aplicar. Entre los métodos de doble disolvente y depósito-precipitación, el método de doble disolvente es no destructivo para soportes con base en sílice, mientras que el depósito-precipitación disuelve parcialmente a la sílice, ya que la preparación del catalizador ocurre en medio básico. En este trabajo se propuso comparar los métodos de impregnación incipiente húmeda y doble disolvente. A continuación, se describen las características de estos métodos.

3.6.1 IMPREGNACIÓN INCIPIENTE HÚMEDA

El método de impregnación es el procedimiento convencional para preparar los catalizadores soportados. Cabe distinguir las etapas siguientes [19]:

- I. Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas.
- II. Determinación del volumen de impregnación de una cantidad conocida de soporte seco.
- III. El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina impregnación incipiente húmeda.
- IV. Secado, donde se utilizan sistemas convencionales.

- V. Descomposición. En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado.
- VI. Activación y estabilización. Se incluyen en esta etapa todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

3.6.2 DOBLE DISOLVENTE

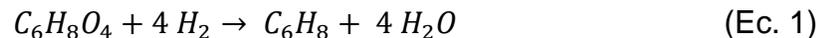
Se considera que el uso de disolventes influencia notablemente la interacción metal-soporte, resultando en una dispersión metálica diferente a la impregnación incipiente. El método de impregnación por doble disolvente es un método que se realiza cuando se tienen soportes hidrofílicos e involucra un disolvente orgánico no polar, encargado de saturar los poros del soporte, y uno acuoso, donde se encuentra el precursor del metal a impregnar. Dado que el soporte es hidrofílico, la superficie interna de este estará cubierta por una capa de la solución acuosa, y en la superficie externa se encontrará en mayor medida el disolvente orgánico, mejorando el acoplamiento del metal dentro de los poros del soporte y evitando que el precursor sea arrastrado fuera de los poros al secar la solución acuosa.

Este método de impregnación ofrece una alternativa para asegurar que el precursor se deposite en menor medida en la superficie externa del soporte. El método sigue las siguientes etapas:

- I. El soporte es dispersado en un disolvente apolar, como el pentano o ciclohexano.
- II. Se agrega una solución acuosa (en baja proporción respecto al disolvente apolar) con el precursor del metal.
- III. Se separa el disolvente orgánico del soporte por decantación.
- IV. El material se seca, generalmente a temperatura ambiente.
- V. Después, el precursor del metal debe ser descompuesto en el catalizador mediante la calcinación.

3.7 HDO

La biomasa puede utilizarse para producir diferentes biocombustibles como el biodiesel, gas metano, etc. por diferentes métodos. Sin embargo, los bioaceites obtenidos por pirólisis poseen un alto contenido de oxígeno, lo cual deteriora la calidad del aceite como biocombustible. Por lo tanto, la mejora de los bioaceites a través de la hidrodeoxigenación catalítica es necesaria [20]. El término hidrodeoxigenación se asume para el mejoramiento de aceites derivados de la biomasa. El proceso de hidrodeoxigenación (HDO), consiste en saturar los enlaces $C = C$, $C = O$ y anillos aromáticos con la remoción de oxígeno de los compuestos orgánicos. El proceso es muy similar a la hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración en la refinación del crudo. En la HDO, el oxígeno es eliminado mediante la reacción de deoxigenación en presencia de hidrógeno, representada con la ecuación 1, considerando $C_6H_8O_4$ como la relación estequiométrica representativa del bioaceite [21]:



El alto contenido de compuestos con oxígeno en los bioaceites provocan algunas características negativas, como lo son: una alta viscosidad, baja volatilidad, inmiscibilidad con combustibles convencionales, corrosión e inestabilidad por largos periodos de almacenamiento. El mayor desafío de los bioaceites resulta en la gran diferencia de calidad con los combustibles líquidos convencionales. Por tanto, es necesario reducir el contenido de oxígeno para mejorar el rendimiento de estos bioaceites [22]. La hidrodeoxigenación es la ruta más prometedora para el mejoramiento de bioaceites, provenientes de pirólisis de la biomasa, hacia la producción de combustibles líquidos utilizados en el sector transporte [19]. El mejoramiento de los combustibles a través de HDO se realiza bajo altas presiones de hidrógeno y a una moderada o alta temperatura en presencia de un catalizador heterogéneo, el oxígeno generalmente es eliminado en forma de agua. Para la reacción de HDO se han estudiado variedad de catalizadores, incluyendo los convencionales a base de sulfuro de molibdeno (también utilizado en la hidrodesulfuración) y los catalizadores de metales nobles como el Pt, estos con

excelentes resultados catalíticos y con la ventaja de que no requieren ser sulfurados. Sin embargo, por su muy elevado costo, se recomienda mejorar la eficiencia de catalizadores de metales de transición como el Ni y Co, ya que han demostrado buenos resultados en reacciones de hidrogenación e hidrodeoxigenación [23].

3.8 ESTUDIOS PREVIOS DE CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS EN SBA-15

Los catalizadores de Ni son usados en la industria principalmente para la hidrogenación de compuestos insaturados, sin embargo, se ha comprobado que el Ni como fase activa del catalizador, también tiene una buena actividad en los procesos de hidrotreatmento para la remoción de heteroátomos, como, por ejemplo, en la hidrodeoxigenación [23].

La investigación en catalizadores para HDO se enfoca en la evaluación de diferentes óxidos metálicos como soportes, fases activas económicas y en la comparación con los catalizadores convencionales para este proceso. Por ejemplo, en el trabajo de Jin S. y colaboradores [24], utilizaron el carbón activado, SBA-15, óxido de silicio y la γ -alúmina como soportes para estudiar el efecto del soporte en la remoción del grupo $-OCH_3$ de la molécula de anisol, encontrando que los catalizadores soportados en materiales de sílice presentaron una mejor actividad para la reacción HDO que los catalizadores soportados en carbón activado y γ -alúmina. También, en el trabajo de M. Thangaraju y colaboradores [25] estudiaron las propiedades de los metales Ni y Co, además de soportes micro- y mesoestructurados encontrando que la dispersión de los metales está altamente afectada por la naturaleza del soporte, que existe una sinergia entre el metal y los sitios ácidos del catalizador para la HDO y que el Ni tiene un mejor desempeño de deoxigenación que el Co. Aunado a otras investigaciones relacionadas al efecto del soporte [26,27], se ha destacado que el SBA-15 posee características atractivas en catalizadores de níquel para la HDO.

Por otro lado, otros estudios se enfocan en la promoción de la fase activa con distintos metales de transición o en la modificación de un soporte convencional con la introducción de heteroátomos en la estructura del mismo, tal es el trabajo realizado por S. Gbadamasi y colaboradores [28], donde se estudió la adición de aluminio al soporte SBA-15 en la reacción de HDO en la molécula de dibenzofurano y encontraron que el aumento en la acidez debida al aluminio mejoró la selectividad hacia los productos deoxigenados.

Además de la elección del soporte, el método de preparación de catalizadores también puede modificar la dispersión de la fase activa, así como la interacción metal-soporte y con ello, la actividad catalítica. Del método convencional (impregnación incipiente húmeda) se conoce que la dispersión de la fase activa no es muy buena, porque se propicia la aglomeración de ésta por la no homogeneidad de la incorporación propia del procedimiento [29].

Particularmente para el estudio la reacción de HDO se utilizan varias moléculas modelo que poseen el grupo metoxilo ($R - O - CH_3$) y/o hidroxilo ($R - OH$), como lo son el guayacol, fenol y anisol. Este tipo de moléculas suelen utilizarse como moléculas de estudio a nivel laboratorio, además de que estas estructuras son representativas de la lignina (Fig. 6), donde la lignina es un polímero orgánico que representa aproximadamente entre el 20 y 30 % del peso de la biomasa [24].

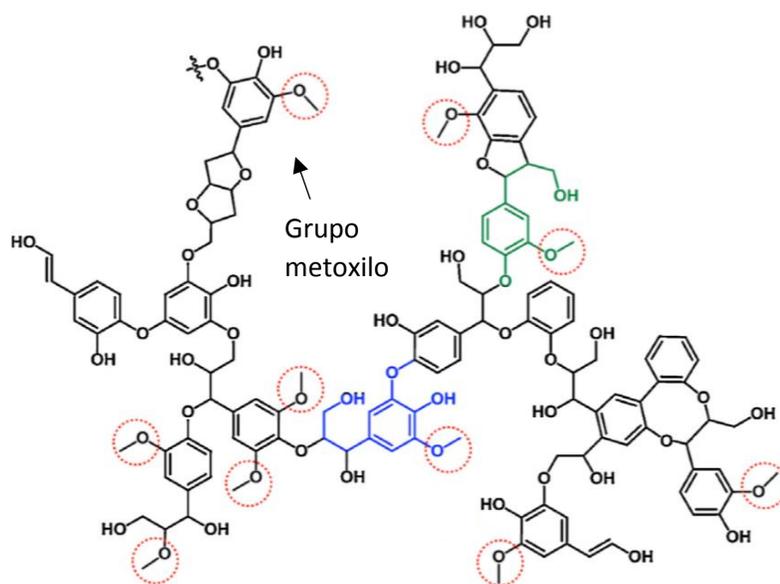


Fig. 6. Representación esquemática de un fragmento típico de lignina.

Este trabajo está enfocado al efecto de las características de los soportes SBA-15 obtenidos con diferentes métodos de remoción de tensoactivo, además del efecto del método de incorporación de la fase activa en catalizadores de Ni soportados en SBA-15, comparando el método de doble disolvente contra el método convencional de impregnación incipiente húmeda, evaluándolos en la reacción catalítica de HDO de anisol.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de níquel soportados en SBA-15 con una carga metálica de níquel de 10 % en peso en la reacción de hidrodeoxigenación de anisol, determinando los efectos del método de preparación del catalizador y del grado de hidroxilación del soporte.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar dos lotes del soporte SBA-15 usando métodos distintos de eliminación del tensoactivo: calcinado y remoción mediante lavado con etanol-HCl.
- Sintetizar catalizadores Ni/SBA-15 utilizando el método convencional de impregnación incipiente húmeda y el de doble disolvente.
- Caracterizar los catalizadores de Ni y soportes SBA-15 mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD) de polvos, difracción de rayos X (XRD) de ángulos bajos, análisis químico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrometría de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), reducción a temperatura programada (TPR), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), y espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis.
- Evaluar el desempeño catalítico (actividad y selectividad) de los catalizadores sintetizados en la HDO de anisol.

- Determinar los efectos del método de preparación de los catalizadores de Ni y del grado de hidroxilación en los soportes en el desempeño catalítico en hidrodeoxigenación de anisol.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se prepararon dos lotes de soporte SBA-15, la diferencia entre estos radica en el método de eliminación del agente direccional de estructura (Pluronic P123), con lo cual, se obtuvieron diferentes grados de hidroxilación (cantidad de grupos OH⁻) en la superficie de los materiales finales. Los métodos utilizados para la remoción del tensoactivo fueron la calcinación y la extracción con disolvente.

5.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15 se realizó por el método hidrotérmico, el cual consistió en crear una solución de tensoactivo no iónico (copolímero tribloque de óxido de polietileno - óxido de polipropileno - óxido de polietileno: PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) en agua y medio ácido, para lo cual 4 g de tensoactivo fueron adicionados a 30 mL de agua desionizada y 120 mL de una solución acuosa 2M de HCl [30].

Después se elevó la temperatura a 35 °C, para la etapa de ensamble de micelas cilíndricas manteniendo un arreglo hexagonal, enseguida se adicionaron 8.5 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como precursor de sílice y se dejó agitando a esas condiciones durante 20 h. Posteriormente, se paró la agitación y la temperatura se elevó a 80 °C para madurar el gel obtenido, estas condiciones se mantuvieron durante 48 h para inducir la polimerización del soporte. El sólido resultante fue enfriado a temperatura ambiente, filtrado, lavado con agua desionizada y alcohol etílico, y finalmente secado a temperatura ambiente por 24 h. La figura 7 muestra el diagrama de flujo para la síntesis del soporte SBA-15 por el método hidrotérmico.

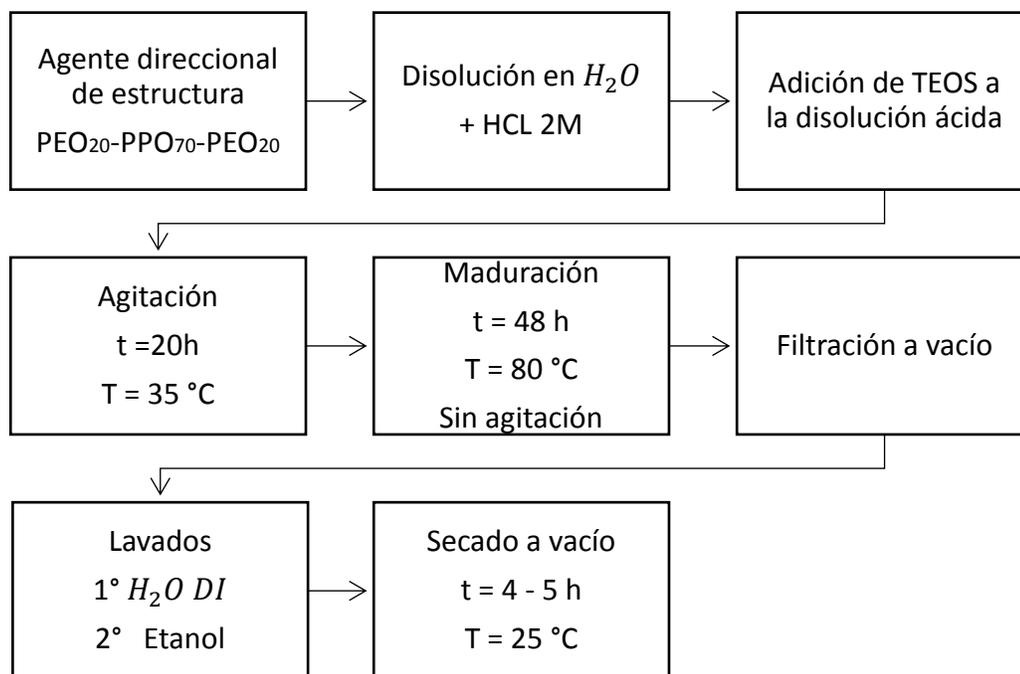


Fig. 7. Diagrama de flujo de la síntesis de SBA-15.

5.1.1 CALCINADO

El motivo de que se utilice un tensoactivo (agente direccional de estructura); es debido a que funciona como plantilla de la estructura porosa del soporte, ya que este tiende a formar micelas que en conjunto generan tubos micelares con un arreglo hexagonal (Fig. 8). Existen dos métodos principales de eliminación del tensoactivo del soporte SBA-15, la calcinación y la extracción con un disolvente orgánico. La calcinación del soporte en atmósfera de aire es el método más común de remover el tensoactivo, a presión atmosférica y a una alta temperatura para descomponer y oxidar los compuestos orgánicos.

El proceso de calcinado se realizó en una mufla a 550 °C por seis horas y finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente.

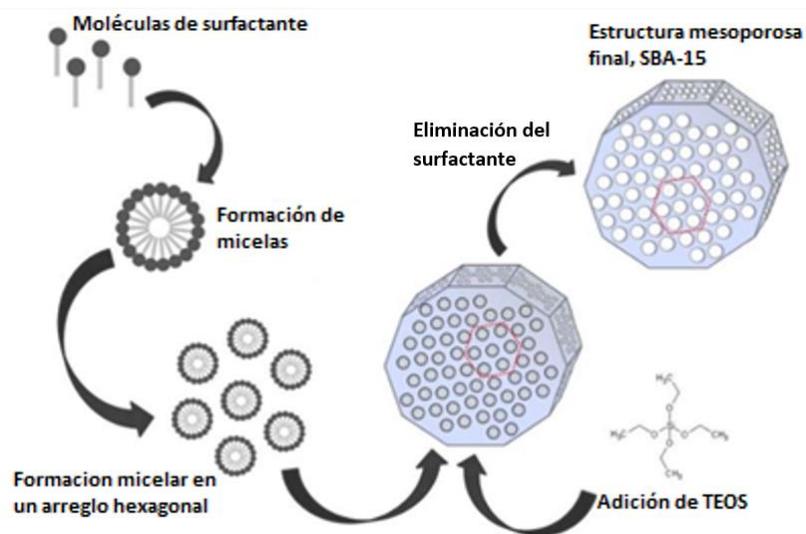


Fig. 8. Esquema de la formación del soporte SBA-15.

5.1.2 EXTRACCIÓN

El tensoactivo no iónico, como el Pluronic P123, también se puede remover por extracción con otra solución ácida. La extracción es un método eficiente de remoción del tensoactivo, obteniendo la porosidad característica del soporte, pero manteniendo un mayor número de grupos hidroxilo en las paredes del SBA-15. El agente extractor para este procedimiento consistió de 300 mL de alcohol etílico y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado, haciendo dos lavados con esta solución en agitación vigorosa y dejando sedimentar por 48 h, adicionalmente la solución final se centrifugó para recuperar las partículas del soporte que no lograron sedimentarse. Al final de las extracciones se efectuó un proceso de secado del soporte, elevando la temperatura progresivamente en cápsulas cerámicas, aplicando una rampa de calentamiento de 1 °C/min en una mufla hasta 110 °C durante dos horas.

5.2 PREPARACION DE CATALIZADORES

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, puesto que se puede obtener diferente grado de dispersión de fase activa, así como la interacción metal-soporte, parámetros que modifican el desempeño catalítico. Estos parámetros están determinados en gran medida por las propiedades fisicoquímicas del soporte tales como: el área superficial, tamaño de poros, tamaño de partículas y estructura de la misma. Estas propiedades quedan determinadas en gran medida por los procedimientos de preparación. En este trabajo se comparó el método convencional (impregnación húmeda incipiente) con el método de doble disolvente, que es recomendado para la preparación de catalizadores con altos contenidos metálicos.

5.2.1 IMPREGNACION INCIPIENTE HÚMEDA

Este método consiste en saturar los poros del soporte sin inundarlo, con una solución del precursor del metal a depositar. Para realizarlo, primero se debe conocer el volumen de impregnación que el sólido posee, midiendo cuanto volumen de agua desionizada retiene en sus poros un gramo de soporte. Conociendo el volumen de impregnación, se preparó una solución acuosa del precursor de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con la cantidad calculada para obtener una carga metálica en el soporte de 10 % en peso. Posteriormente, esta solución se impregnó gota a gota y mezclando constantemente a un gramo de soporte, posteriormente se dejó secar durante 24 h. Finalmente se calcinó en una mufla con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 500°C manteniendo la temperatura constante durante 2 h. Este procedimiento se efectuó para un gramo de soporte calcinado y un gramo de soporte extraído. La figura 9 muestra el diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores por el método de impregnación incipiente húmeda.

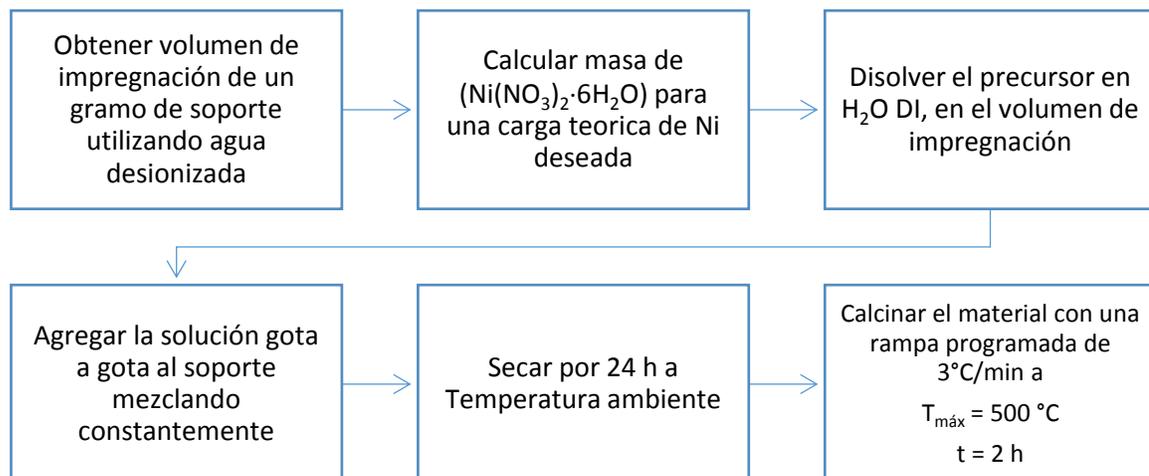


Fig. 9. Diagrama de flujo para el método de impregnación incipiente húmeda.

5.2.2 DOBLE DISOLVENTE

Este método de síntesis requiere de dos fases líquidas inmiscibles, la primera en mayor proporción generalmente es orgánica y la segunda es una solución acuosa que contendrá al precursor ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), igualmente con la cantidad necesaria para depositar una carga metálica del 10 % en peso en el soporte.

Para su síntesis, un gramo de soporte SBA-15 (calcinado y extraído, por separado) fue dispersado en 30 mL de hexano con agitación constante, el precursor fue disuelto en 1 mL de agua desionizada y añadido al soporte disperso en hexano gota a gota, generando una pasta. Posteriormente el sólido se dejó sedimentar, se decantó retirando el exceso de hexano y se dejó secando por 24 h a temperatura ambiente, finalmente se calcinó a 500 °C por 2 h con la misma rampa programada que en el método de impregnación. La figura 10 muestra el diagrama de flujo empleado para la síntesis de catalizadores por el método de doble disolvente.

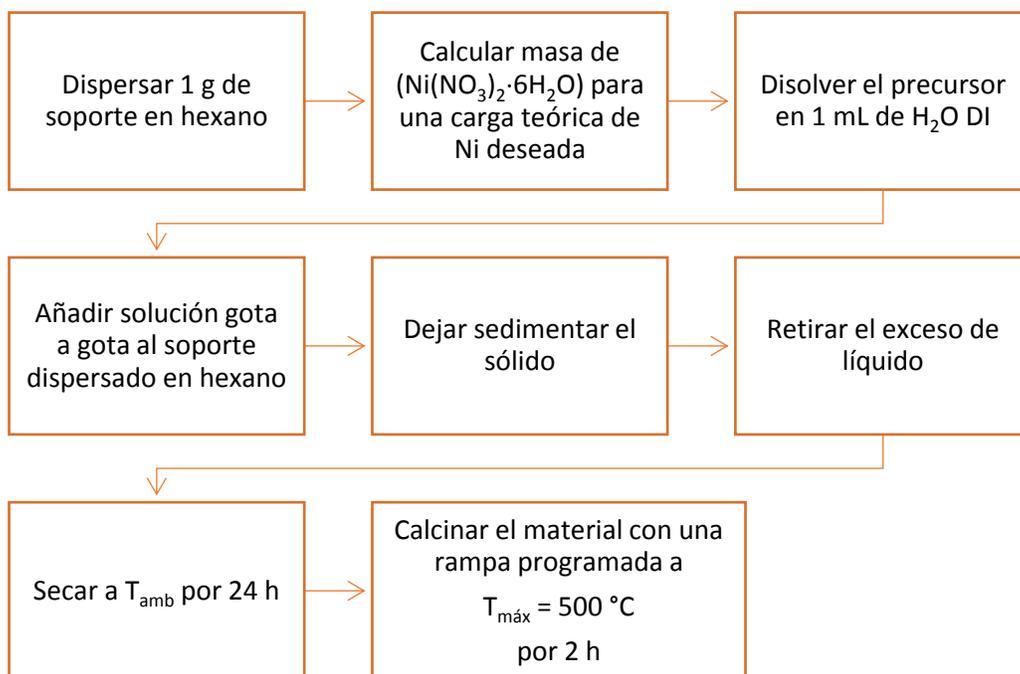


Fig. 10. Diagrama de flujo para la incorporación de Ni en SBA-15 por el método de doble disolvente.

De acuerdo al método de preparación de los catalizadores de Ni y a la forma de remoción del tensoactivo en la síntesis del soporte SBA-15, se asignó la siguiente nomenclatura:

Tabla 2. Nomenclatura de los soportes y catalizadores sintetizados.

SBA-15-CA	Soporte SBA-15, donde se eliminó el tensoactivo por calcinación.
SBA-15-EX	Soporte SBA-15, donde se eliminó el tensoactivo por extracción.
NSCAIM	Catalizador de Ni soportado en SBA-15-CA, sintetizado por el método de impregnación incipiente húmeda.
NSCADD	Catalizador de Ni soportado en SBA-15-CA, sintetizado por el método de doble disolvente.
NSEXIM	Catalizador de Ni soportado en SBA-15-EX, sintetizado por el método de impregnación incipiente húmeda.
NSEXDD	Catalizador de Ni soportado en SBA-15-EX, sintetizado por el método de doble disolvente.

5.3 CARACTERIZACIÓN

5.3.1 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie a visualizar. Este haz de electrones, enfocado por las lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios de la muestra (Fig. 11). Estos electrones dispersados son recogidos por detectores y proyectados sobre una pantalla que proporciona una imagen del sólido. La técnica de caracterización nos permite la observación directa de la morfología del catalizador con una resolución de hasta $10^{-6} m$.

La principal diferencia en la microscopia electrónica de barrido y la microscopia electrónica de transmisión es que, en la primera, los electrones que se analizan solo son de la superficie del sólido, mientras que en la segunda los electrones recolectados son los que penetran y traspasan la muestra analizada, permitiendo conocer la estructura del bulto del catalizador.

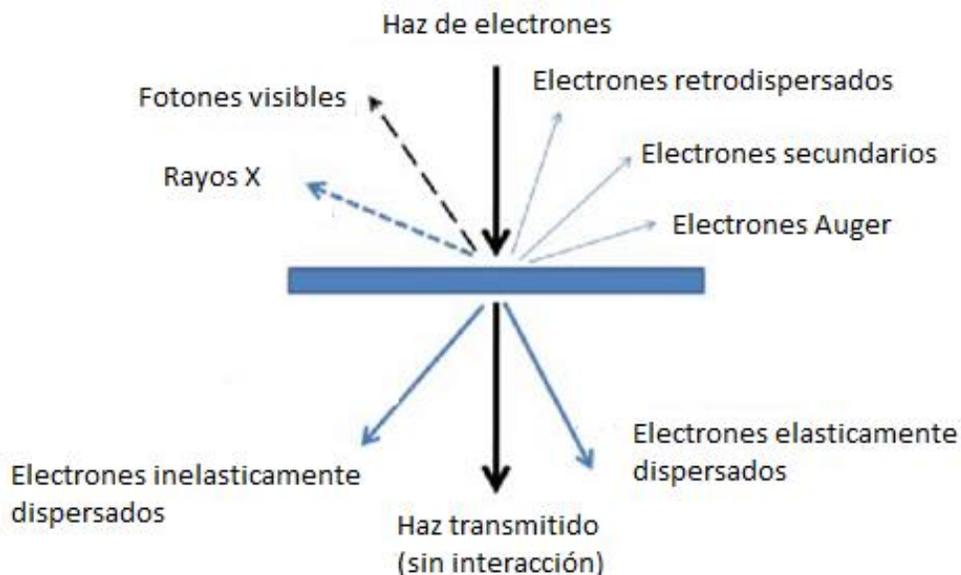


Fig. 11. Tipos principales de señales generadas por la incidencia del rayo de electrones en SEM y TEM [40].

Este análisis se realiza en un microscopio electrónico, el fundamento radica en que los rayos X emitidos por la muestra al ser bombardeada por el haz de electrones en el microscopio electrónico de barrido, son característicos para cada elemento y hacen posible determinar la distribución y composición química de una zona en particular de la muestra, o bien la naturaleza de los átomos o iones que constituyen al catalizador, los rayos X que son emitidos de la muestra son registrados por un detector de Si-Li, generalmente instalado en la columna del microscopio, usualmente también se incluye un detector de Be que absorbe los rayos X de energías menores a 1 KeV y esto resulta en que es posible analizar elementos ligeros como son el C, N u O.

Las técnicas de caracterización de SEM y EDS se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV.

5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

Es un sistema óptico complejo que produce imágenes aumentadas de especímenes finos, los microscopios utilizan un rayo de electrones de alta energía para sondear las muestras y coleccionar los electrones que fueron dispersados en una dirección distinta, el aumento de las imágenes que se obtiene de esta técnica puede ajustarse hasta $\times 10^6$ que resulta en una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

Esta técnica es usada para obtener información precisa de la morfología, tamaño, y distribución espacial de partículas pequeñas en soportes. Cuando el microscopio está equipado con los detectores y accesorios necesarios, este es capaz de producir una combinación única de información estructural y electrónica, entre la cual están:

- Composición elemental.
- Estados de oxidación de los elementos constituyentes.
- Distancias de enlace.
- Simetría.
- Morfología.
- Mesoporosidad y parámetros topológicos del material.

La preparación de las muestras a analizar es un paso determinante en la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, debido a que la calidad de la imagen y el alcance del análisis depende de las fases sólidas dispersas y de que tan pequeñas sean, el grosor de las muestras debe ser menor de 100 nm y mayor de 50 nm para permitir la transmitancia en la muestra sólida, mientras más pequeña sea la muestra, mejor será la resolución y el contraste de la imagen.

El objetivo principal en la microscopia electrónica de transmisión fue la observación de la morfología y arreglos estructurales característicos de SBA-15, además de la observación y medición las partículas de Ni incorporadas al sólido.

Las muestras se analizaron en su estado reducido. Para el análisis de las muestras, éstas se dispersaron en heptano y se colocaron unas gotas de la suspensión en las rejillas de cobre del microscopio para que el grosor de cada muestra estuviera en el intervalo de 50 a 100 nm. Este análisis se efectuó en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL 2010.

5.3.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La fisisorción es un proceso físico en el cual las moléculas de algún gas inerte (definido como adsorbato) se adhieren a la superficie de algún sólido (adsorbente) por fuerzas de Van der Waals, este hecho define todas las características propias de la fisisorción de gases. El proceso de fisisorción:

- Es una interacción adsorbato-adsorbente débil.
- Es un proceso exotérmico en el que la energía de adsorción asociada ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) es semejante a la entalpia de condensación de la sustancia. La energía liberada es absorbida en forma de vibración por la red del sólido que se puede medir por el aumento de la temperatura de la muestra. Al ser un proceso exotérmico, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión.

- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada.
- Se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas de interacción entre adsorbente y adsorbato, mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por lo tanto es similar a la entalpía de condensación del gas.

Por este método de caracterización se pueden determinar las propiedades texturales de un sólido, mediante el análisis de la isoterma de adsorción, es decir la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida.

La determinación de áreas superficiales en sólidos se realiza a partir del volumen del gas adsorbido que corresponde a una capa monomolecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (método de BET). Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula como la de nitrógeno sobre el sólido recién activado (desgasificado) con el fin de lograr la saturación en la superficie y el llenado de todos los poros, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción. El método BET es utilizado especialmente para materiales mesoporosos. La teoría BET se basa en el modelo de adsorción propuesto por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes, sin embargo, esta teoría ignora la posibilidad de adsorción en multicapas, por lo que la teoría BET propone las siguientes consideraciones:

- Cuando $P = P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito.

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes, la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalente, excepto para la primera capa. En todas las capas, excepto en la primera, las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la rapidez a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la rapidez a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET (Ec. 2):

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot P/P^\circ \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

P	es la presión relativa de equilibrio
P°	es la presión de saturación
V	es el volumen adsorbido
V_m	es el volumen de la monocapa
C	es un parámetro que en la práctica se considera como $C = e^{(q_I - q_L)/RT}$
Donde:	$q_I - q_L$ es el calor neto de adsorción
	R es la constante de los gases = 8.314 J/mol K
	T es la temperatura absoluta en K

El estudio detallado de la isoterma es fundamental para comprender las propiedades texturales de un catalizador, ya que no todos los sólidos tienen la misma textura y comportamiento. Los sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su isoterma en seis tipos según la IUPAC (Fig. 12).

- La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- La isoterma tipo II es característica de los sólidos macro- y no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos, ni mesoporos.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil, en sólidos no porosos.
- La isoterma tipo IV es característica de los sólidos mesoporosos. Se caracteriza por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie muy uniforme.

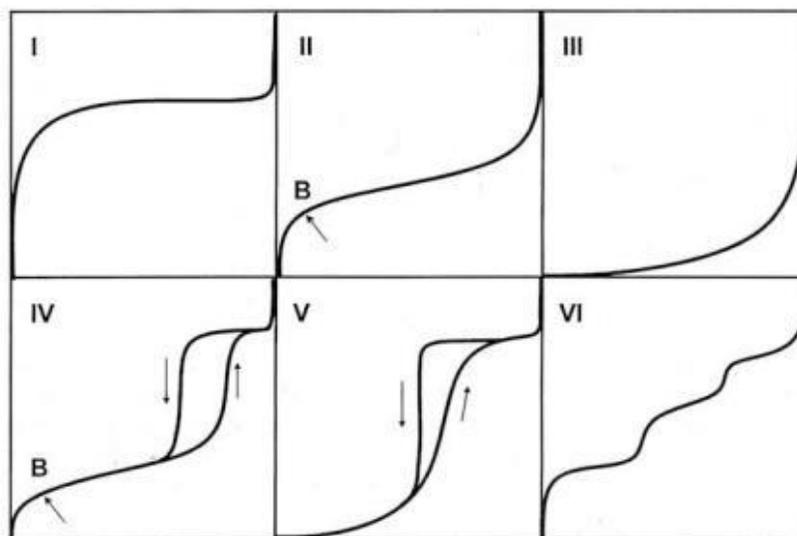


Fig. 12. Tipos de isotermas de adsorción [49].

El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación del adsorbato en poros del sólido de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación BJH (Ec. 3) (Anexo 1).

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos\theta}{R_g T \ln(p/p_0)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Durante el proceso de adsorción el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta del poro. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis (Fig. 13):

- Tipo H1: este tipo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y unas curvas de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.
- Tipo H2: Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción.
Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1.
- Tipo H3: Este tipo de ciclo, a diferencia de los tipos H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.

- Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

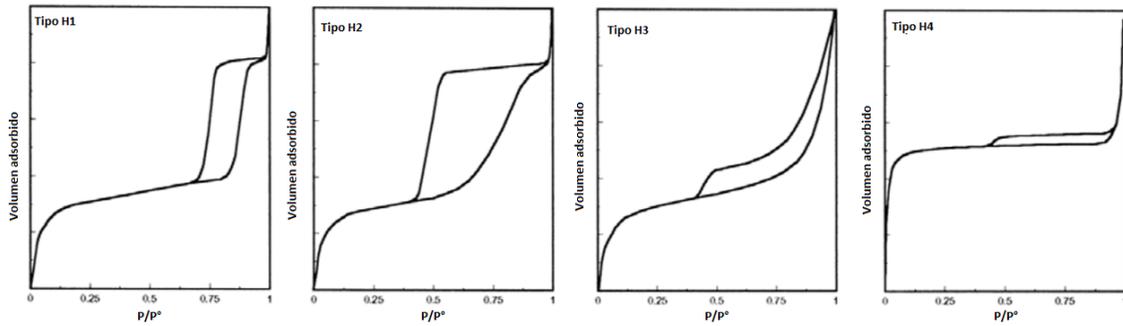


Fig. 13. Tipos de ciclos de histéresis [49].

La forma de los poros varía de un material a otro, y puede ser regular o irregular. Las formas típicas de los poros se muestran en la figura 14. Las geometrías empleadas para representar a los poros son en forma de rendijas, cilindros y espacios vacíos entre esferas sólidas, (Fig. 15).

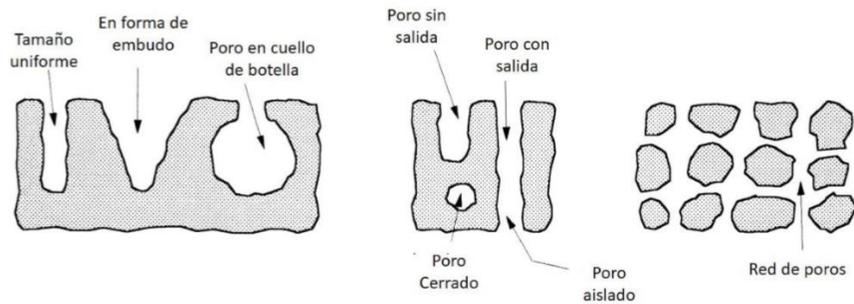


Fig. 14. Tipos de poros [50].

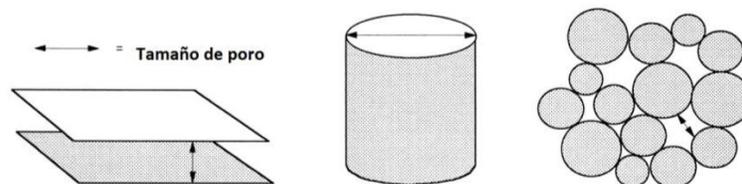


Fig. 15. Modelos comúnmente empleados para representar la forma de poros [50].

Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño, de la siguiente manera:

- Microporos ≤ 2 nm
- Mesoporos $2 < x < 50$ nm
- Macroporos ≥ 50 nm

Con esta técnica de caracterización se determinó el área superficial BET, el área de microporos, el volumen total de poros, el volumen de microporos, el diámetro de poros utilizando el método BJH (Anexo 1), y la técnica se realizó en un analizador Micromeritics 3Flex. Para esta técnica de caracterización, las muestras previamente se sometieron a un proceso de desgasificación a una presión menor de 10^{-1} Pa y a una temperatura de 250 °C durante 6 h.

5.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE POLVOS

En catálisis, la difracción de rayos X es una herramienta básica para la determinación de la estructura cristalina de materiales sólidos.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta (0.5 a 0.25 Å), éstos se producen cuando una partícula cargada eléctricamente (usualmente electrones) con suficiente energía cinética es frenada de un momento a otro. Cuando existen dos planos adyacentes (capas de átomos periódicamente espaciados) que poseen una distancia similar a la longitud de onda del haz de electrones, ocurrirá una interferencia, la cual generará patrones de difracción (Fig. 16).

La técnica consiste en el paso de un haz de rayos X con un determinado ángulo (2θ), donde existirá reflexión solo para materiales cristalinos que poseen un patrón repetitivo (ordenamiento, celda unitaria). La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la ley de Bragg (Ec. 4).

$$2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ec. 4})$$

Esta ecuación permite conocer el ángulo de difracción θ_{hkl} en términos de la longitud de onda (λ) y la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de los planos hkl. La

información que se puede obtener del patrón de difracción de rayos X o difractograma es: dependiendo de la posición de los picos, se puede identificar el tipo de compuesto presente en la muestra, así como su fase cristalina ya que el difractograma resultante se puede comparar con los difractogramas característicos de materiales presentes en distintas bases de datos como el archivo de difracción de polvos (ADP o Powder Diffraction File, PDF).

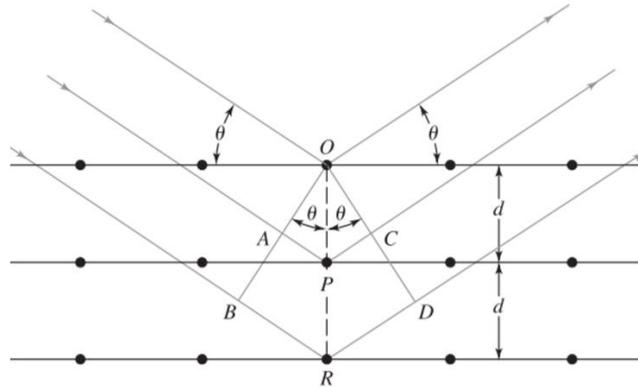


Fig. 16. Ilustración de la ley de Bragg.

Dependiendo del ancho de los picos se puede determinar el tamaño promedio de los cristales presentes mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 5). El método de difracción de rayos X de polvos no es capaz de detectar cristales con un tamaño inferior de 5 nm.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

- D Tamaño del cristal
- K Factor de corrección (=0.9)
- θ Ángulo de difracción
- λ Longitud de onda
- β Parámetro que representa el ensanchamiento de línea calculado de la ecuación 6:

$$\beta = B - b \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde B es el ancho de pico a la media altura en $^{\circ}2\theta$ y b es la constante de corrección de equipo igual a 0.12.

Los difractogramas de los soportes, así como de los catalizadores oxidados, se obtuvieron en un intervalo de ángulo de 3-80 $^{\circ}$ (2θ) y el equipo utilizado fue un difractor SIEMENS D5000.

5.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE ÁNGULOS BAJOS

La difracción de rayos X de ángulos bajos (0.5° a 4° 2θ) es una técnica complementaria con la que se obtiene información referente a distancias interplanares más grandes, con las que se puede identificar el arreglo de poros hexagonal en sólidos mesoestructurados.

Esta medición es particularmente importante para materiales como el SBA-15, donde las reflexiones que se obtienen están asociadas a los planos que caracterizan un ordenamiento de poros hexagonal bidimensional. El equipo utilizado fue un difractor de rayos X Advance D8 Bruker.

5.3.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS)

Esta técnica de muestreo se aplica en materiales en polvo o de sólidos insolubles. Se basa en la proyección enfocada del haz UV-Vis en la muestra, donde se refleja, dispersa y transmite a través del material.

La luz reflejada y dispersada difusivamente es colectada y dirigida a la óptica del detector; de manera que, solo la parte del haz que se dispersa dentro de una muestra y regresa a la superficie, es considerada como reflexión difusa. Así, la información que se obtiene es relativa al entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que estas presenten transiciones entre

los núcleos moleculares separados por energías del orden de la región de UV y/o Vis.

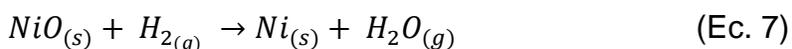
El espectro tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas, esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad 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 mediante una función $F(R)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible se efectuó en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Conc.

5.3.7 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica desarrollada para caracterizar químicamente a la fase activa de los catalizadores, permitiendo conocer el grado y temperaturas de reducción de especies metálicas presentes en el catalizador.

La técnica consiste en reducir un metal en estado oxidado, calentando determinada cantidad de catalizador oxidado de una manera controlada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mientras se le hace pasar un flujo de H_2 mezclado con un gas inerte (composición $\text{H}_2 : \text{Ar}$ 10:90). La cantidad de gas consumido puede relacionarse con la cantidad de especies de níquel reducidas a través de la ecuación estequiométrica (Ec. 7):



Los valores de temperatura y consumo de hidrógeno, al ser graficados generan el termograma o perfil de TPR, que es una serie de picos cuya posición, forma, temperatura máxima de reducción, área bajo la curva y resolución de los picos de reducción dependen de la naturaleza y concentración de las especies químicas

reducibles presentes en el catalizador, así como la fuerza de interacción entre el metal y el soporte.

Esta técnica requiere de un pretratamiento, el cual consiste en eliminar el agua retenida en las muestras y asegurar la masa de catalizador a analizar. La reducción a temperatura programada se llevó a cabo en un reactor de cuarzo, colocando muestras pretratadas con una masa de entre 40 a 50 mg, calentando a una tasa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

La señal que se produce es registrada mediante un detector de conductividad térmica. La técnica de reducción a temperatura programada se realizó en un analizador automático MICROMERITICS AUTOCHEM II 2920, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

5.3.8 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

El TPD se utiliza generalmente para caracterizar las propiedades ácidas o básicas en la superficie de los catalizadores.

La desorción de amoniaco a temperatura programada permite el estudio de la acidez de una superficie mediante la desorción de la molécula prueba de carácter básico (NH₃), que previamente se adsorbió a la superficie de estudio, a través de un incremento gradual de temperatura.

Dependiendo de la temperatura a la que se desorben las moléculas de amoniaco, se cuantifican los sitios ácidos y se clasifican en sitios de acidez débil, media o fuerte.

El TPD se realizó para los cuatro catalizadores en su estado oxidado. Esta técnica requiere de un pretratamiento de la muestra, el cual consiste en eliminar agua e impurezas de la superficie del catalizador, colocando las muestras en una mufla a 400°C durante 2 h. Al igual que el TPR, la técnica se llevó a cabo en un analizador automático MICROMERITICS AUTOCHEM II 2920, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), en un reactor de cuarzo, colocando muestras con una

masa de entre 40 a 50 mg, en una rampa de temperatura de 120 °C a 500 °C, usando He como gas acarreador.

5.3.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El principio fundamental de la espectroscopia de infrarrojo se basa en que una molécula con enlaces covalentes absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta de intensidad. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e interpretando este espectro es posible determinar los tipos de enlaces (y/o grupos funcionales) que están presentes en la molécula.

Para obtener el espectro de IR, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a que longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una determinación de los enlaces que están presentes.

La espectroscopía infrarroja se llevó a cabo para los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX, así como para los catalizadores NSCAIM, NSCADD, NSEXIM y NSEXDD, para identificar los grupos hidroxilo presentes en la estructura de cada sólido sintetizado. Esta técnica de caracterización se realizó en un espectrómetro FT-IR 640-IR marca Varian.

5.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los catalizadores soportados en SBA-15 fueron activados en un proceso de reducción, que se llevó a cabo en un reactor de vidrio a 400 °C durante 4 h con un flujo de H₂:Ar 30:70.

La reacción catalítica de hidrodeoxigenación se realizó en un reactor tipo Batch de acero inoxidable con agitación constante (Fig. 17), el cual se cargó con 50 mL de una solución modelo de 5 % en peso de anisol en hexadecano, además de 0.1 g del catalizador activado y con una carga inicial de 33 bar de H₂.

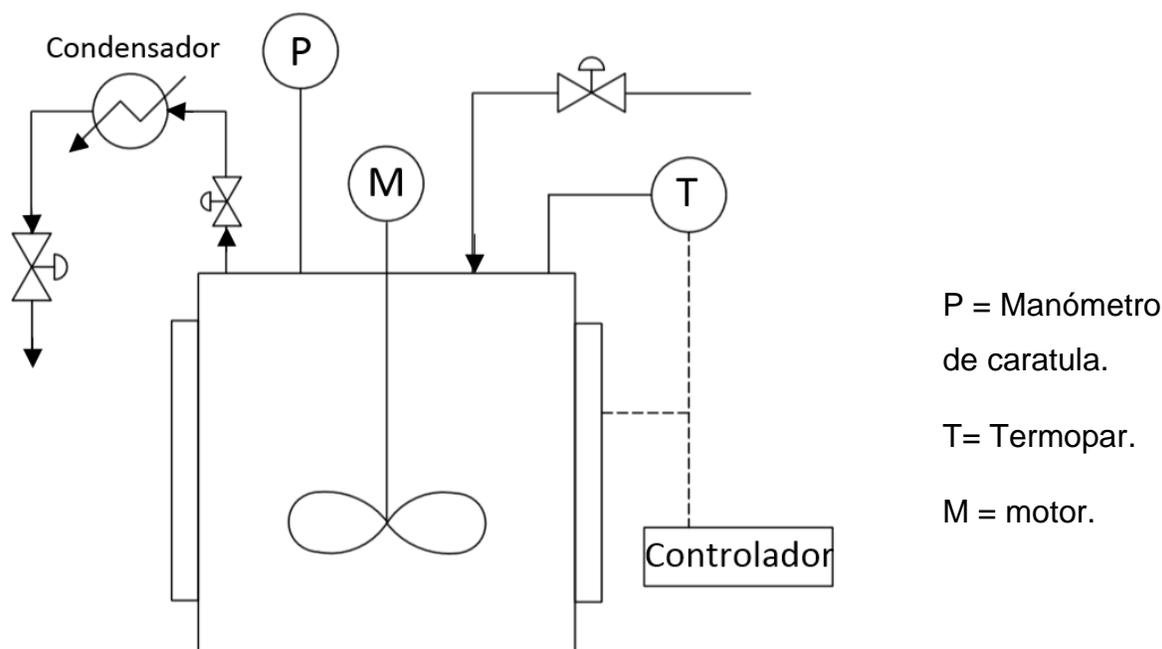


Fig. 17. Diagrama funcional del reactor.

La reacción se realizó a 280 °C. El tiempo cero de la reacción comenzó al llegar a las condiciones establecidas, se tomaron alícuotas de la solución reaccionante cada 15 min durante la primera hora de reacción, cada 30 min durante la segunda hora y finalmente cada hora hasta alcanzar un tiempo de 6 horas de reacción (Fig. 18). Las alícuotas se analizaron en un cromatógrafo de gases con inyección automática, marca Agilent GC System.

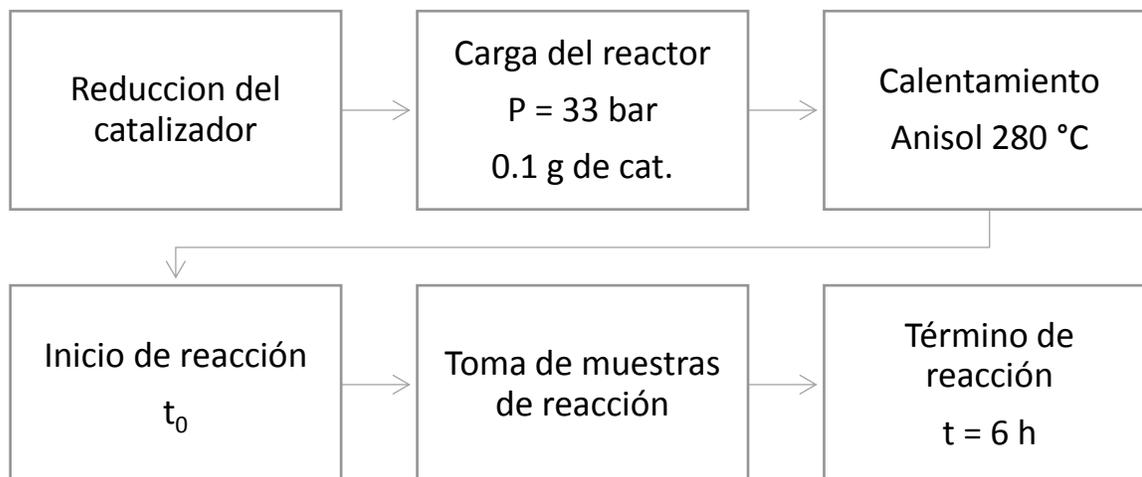


Fig. 18. Diagrama de flujo para la reacción de HDO.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

Se obtuvieron las imágenes de microscopía electrónica de barrido con las que se realizaron los mapeos de los componentes del catalizador. Las figuras 19, 20, 21 y 22 corresponden a los resultados obtenidos para los catalizadores NSCAIM, NSCADD, NSEXIM y NSEXDD, respectivamente. La imagen A presenta la micrografía patrón donde se observan las partículas de catalizador, mientras que las imágenes B y C muestran los elementos de los que está constituido el soporte SBA-15 (silicio y oxígeno, respectivamente). La imagen D en cada figura muestra cómo están distribuidas las partículas de níquel y si es que se aglomeran o no. Visualmente se aproxima que el catalizador en donde las partículas de Ni están mejor dispersas es en el catalizador NSCAIM, debido a la menor intensidad de color que se observa con respecto a los otros catalizadores, siendo el catalizador NSEXIM el que posee las partículas de Ni más aglomeradas en percepción respecto a los demás catalizadores sintetizados.

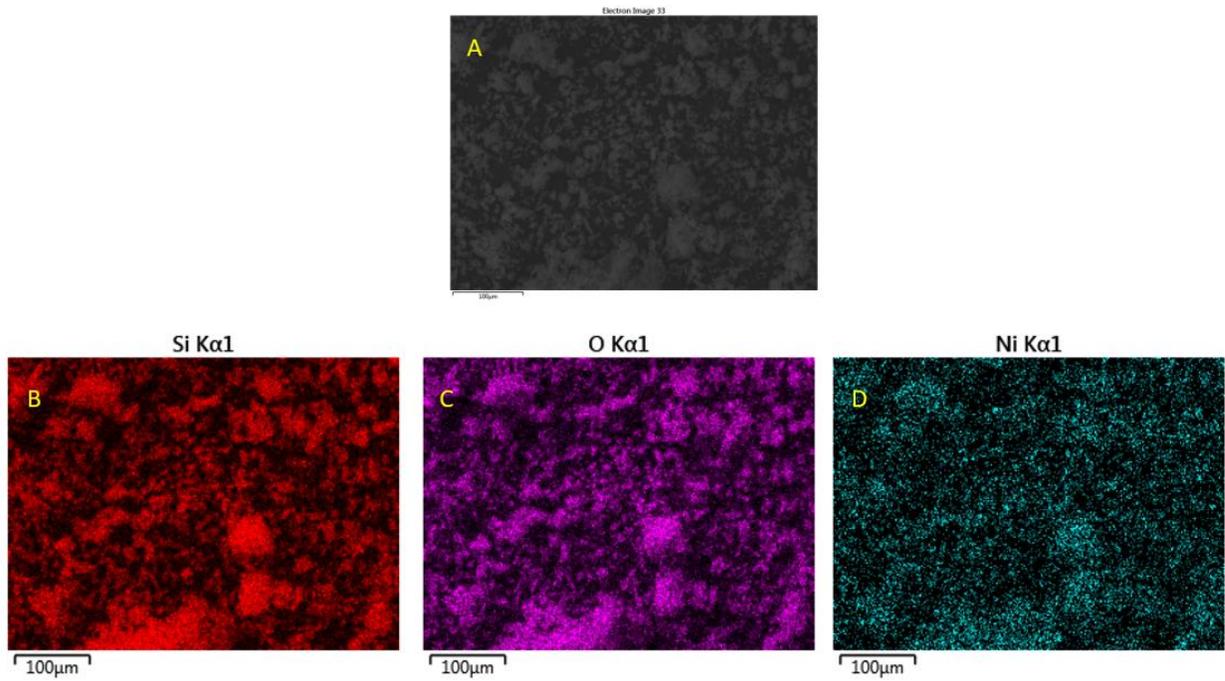


Fig. 19. Imagen SEM del catalizador NSCAIM y mapeos de los elementos.

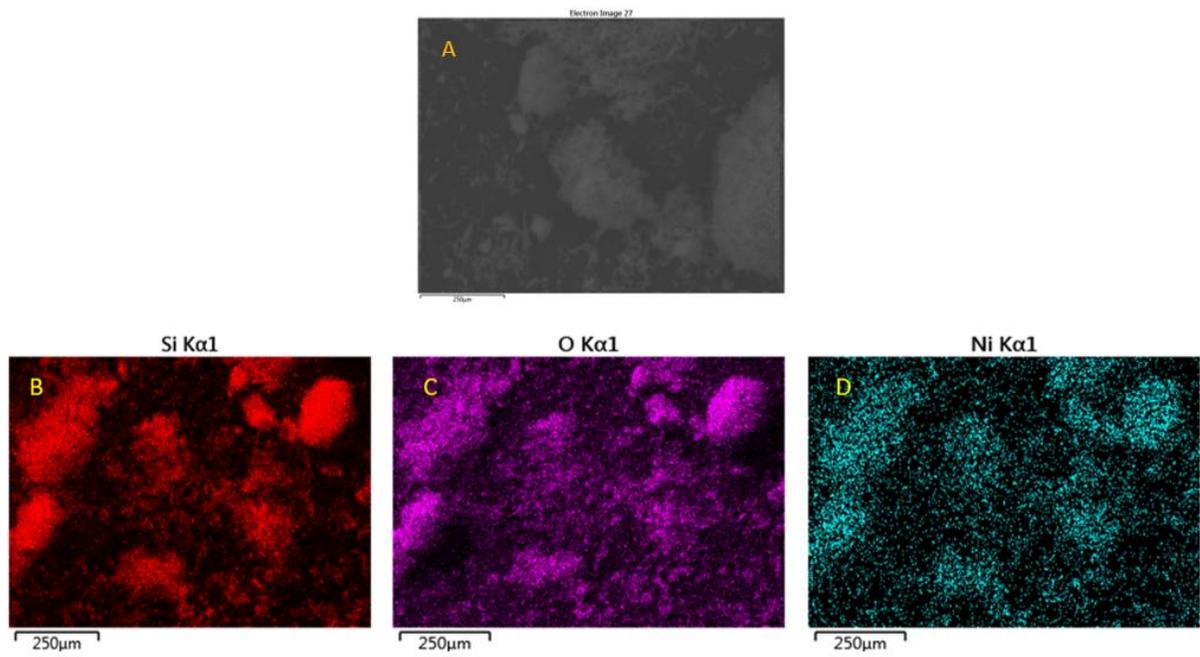


Fig. 20. Imagen SEM del catalizador NSCADD y mapeos de los elementos.

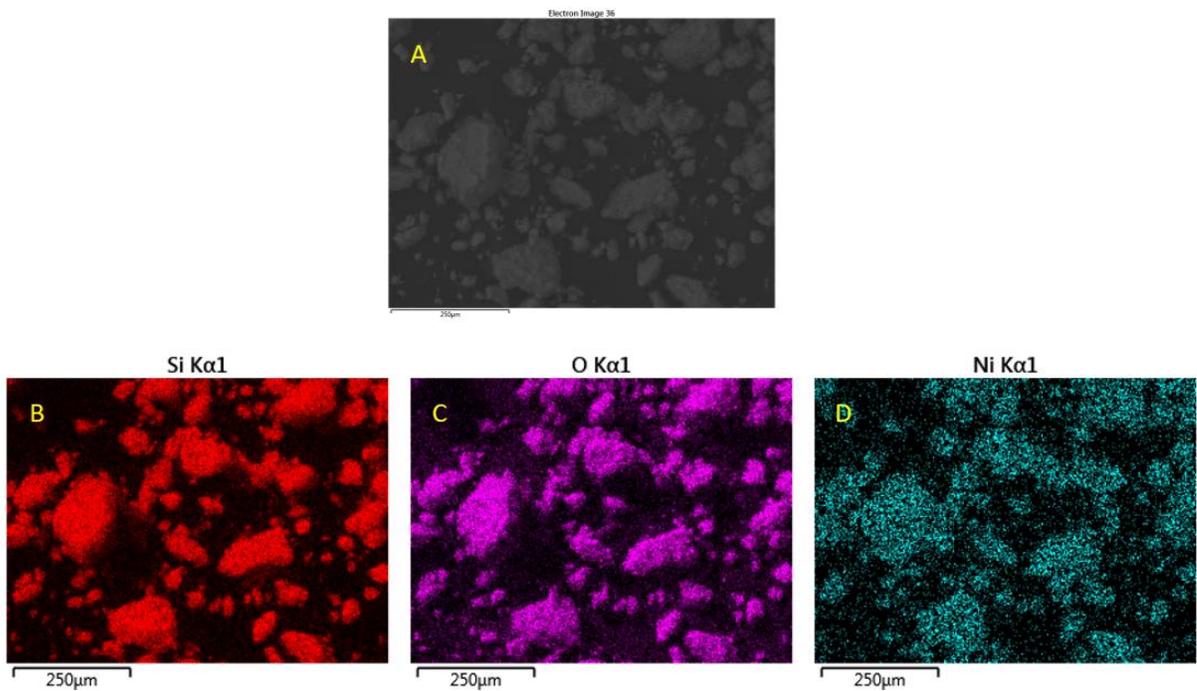


Fig. 21. Imagen SEM del catalizador NSEXCA y mapeos de los elementos.

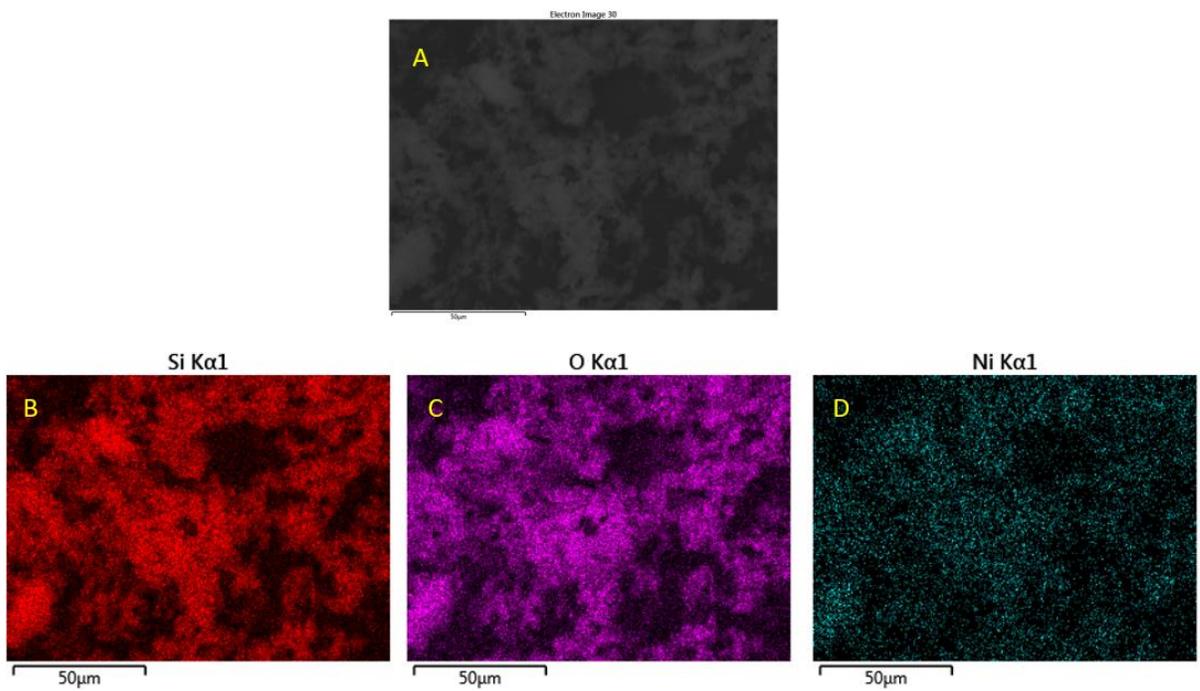


Fig. 22. Imagen SEM del catalizador NSEXDD y mapeos de los elementos.

Al bombardear los sólidos con un haz de electrones, se generan rayos X característicos de cada elemento, lo cual permite conocer la composición química de cada muestra de una forma semicuantitativa, ya que solo se conocen valores de una zona puntual y no de todo el catalizador.

La Tabla 3, muestra los valores de composición elemental obtenidos para las muestras analizadas, corroborando que los catalizadores están constituidos por sílice y verificando que la cantidad de níquel depositada es cercana al valor teórico propuesto (10 % en peso de Ni), lo cual indica que éste se incorporó exitosamente.

Tabla 3. Composición química elemental porcentual promedio de catalizadores soportados en SBA-15.

	NSCAIM	NSCADD	NSEXIM	NSEXDD
Si	35.0	37.0	37.0	36.9
O	55.4	53.7	53.3	53.5
Ni	9.6	9.3	9.7	9.6

6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución permite, a diferencia de la microscopia electrónica de barrido, conocer la estructura de los sólidos en su interior, debido a que el haz de electrones que es bombardeado hacia la muestra se transmite a través de ella. Este análisis se realiza con el fin de determinar la nanoestructura de los catalizadores previamente sintetizados.

Las figuras 23, 24, 25 y 26 muestran las micrografías de transmisión de alta resolución de los catalizadores sintetizados en su forma reducida (HRTEM). En la figura 23 (A) se pueden observar los canales porosos cilíndricos característicos del soporte SBA-15, donde, además, se muestran las partículas de níquel de distintos tamaños impregnadas en este. Estas partículas de níquel se observan como manchas oscuras.

Las partículas de níquel se contabilizaron, de forma visual, de todas las imágenes obtenidas de HRTEM para obtener una distribución del tamaño de partícula de Ni reducido.

Los resultados del tamaño de partícula del catalizador NSCAIM (Fig. 23 (B)) muestran una distribución de tamaños de partícula con un diámetro de hasta 70 nm, promediando el tamaño de partícula en ~16 nm. Sin embargo, esta distribución indica que existe una gran variabilidad de tamaño de níquel en el soporte SBA-15 CA.

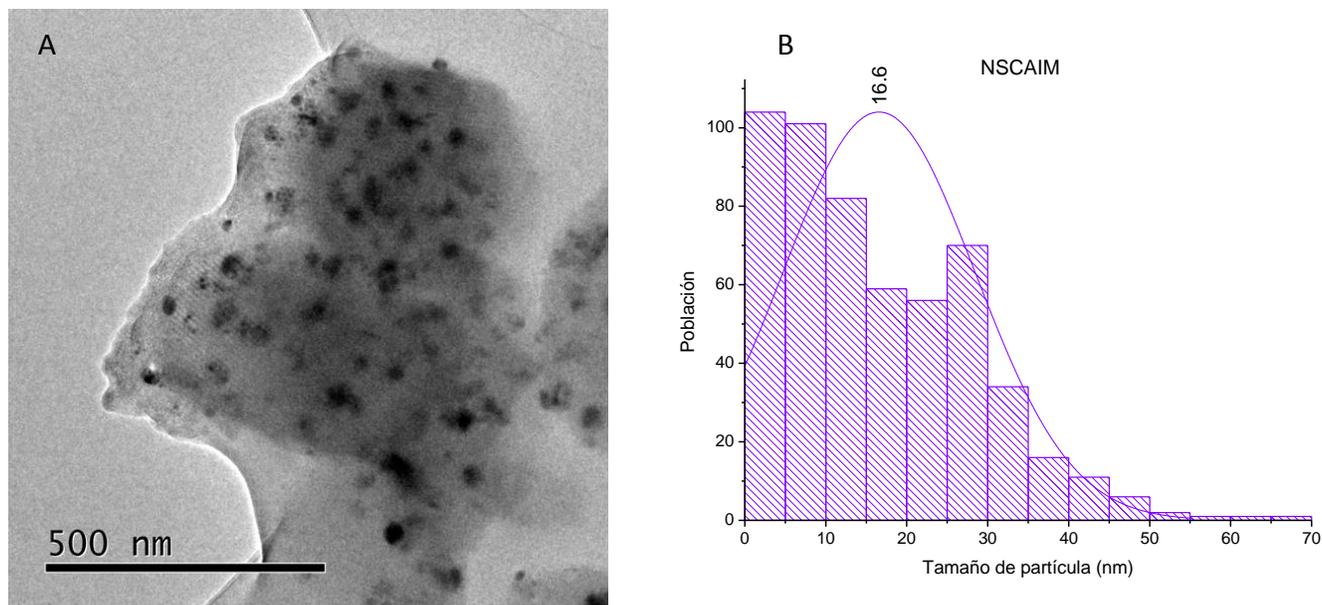


Fig. 23. Micrografía del catalizador reducido NSCAIM (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSCAIM (B).

La imagen del catalizador NSCADD (Fig. 24 (A)) muestra una tendencia similar al catalizador NSCAIM, en la que la distribución de tamaño de partículas de Ni presentaron diámetros variados, apareciendo partículas con diámetros hasta los 50 nm y con un tamaño promedio de partícula de ~8 nm.

La micrografía también muestra la estructura de poros cilíndricos del soporte SBA-15.

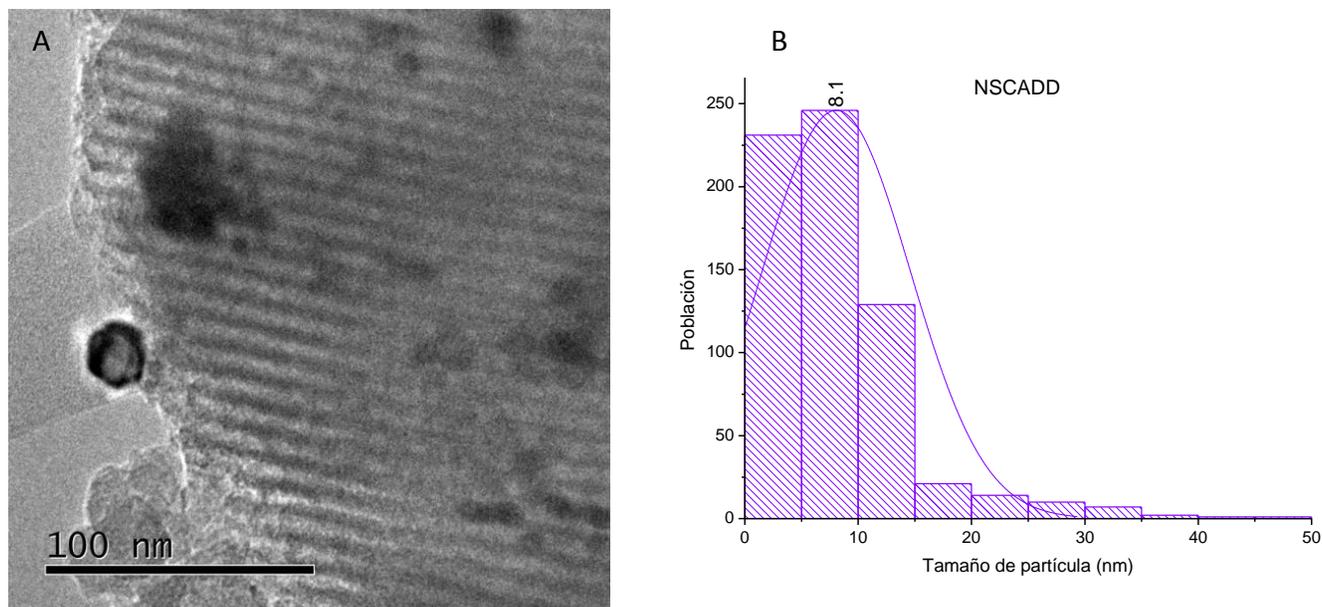


Fig. 24. Micrografía del catalizador reducido NSCADD (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSCADD (B).

La micrografía del catalizador NSEXIM se muestra en la figura 25(A). En esta imagen no se observó una gran diferencia de tamaño en la distribución de partículas de Ni, destacando que la mayoría de las partículas de Ni se encuentran al interior de los mesoporos del sólido, con tamaños promedio de partícula de Ni cercanos a los 3 nm. De igual manera se puede apreciar la estructura de poros cilíndricos esperado de los materiales sintetizados con SBA-15, que no se afectó por la extracción del tensoactivo con etanol.

En el histograma de tamaño de partículas (Fig. 25 (B)) se observó que el diámetro de partícula es mucho menor que el de los catalizadores anteriores (NSCAIM y NSCADD). En este caso se pueden identificar partículas de níquel que oscilan entre 1 hasta los 5 nm.

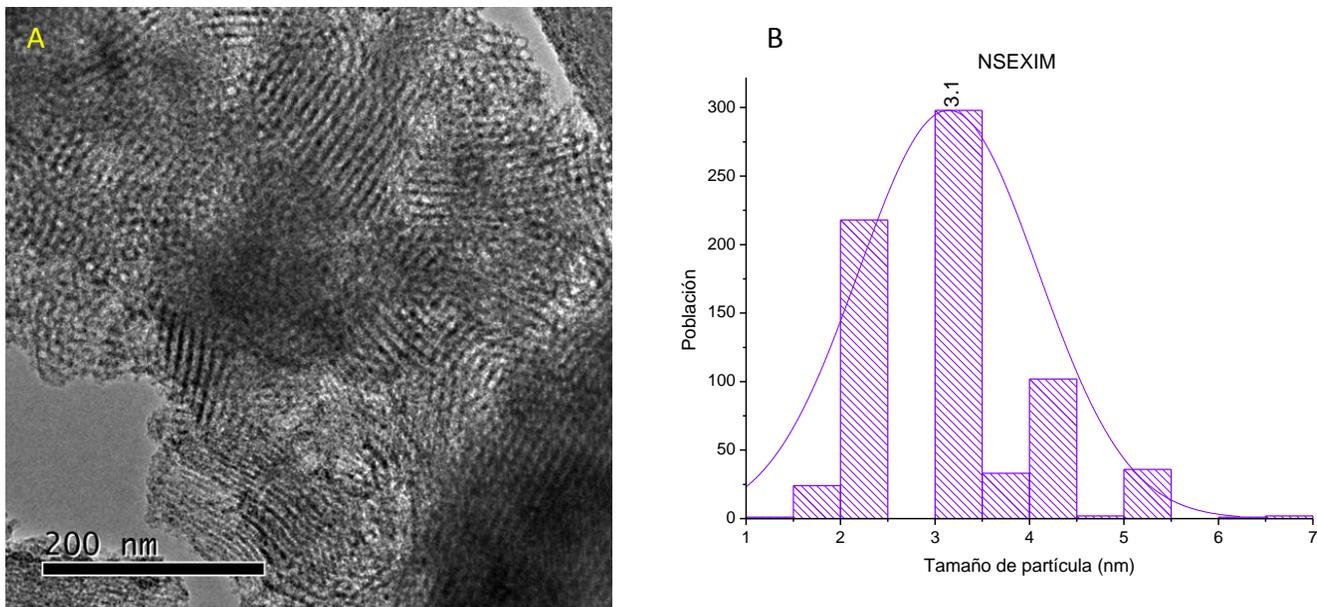


Fig. 25. Micrografía del catalizador reducido NSEXIM (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSEXIM (B).

La figura 26 (A) revela la imagen HRTEM del catalizador NSEXDD, donde de forma similar al catalizador NSEXIM, las partículas de Ni no presentaron gran variación de tamaño de partícula, en comparación con los catalizadores NSCAIM y NSCADD, además de la preservación del arreglo hexagonal de los mesoporos.

Se observa que las partículas de níquel se encuentran dentro de los mesoporos, en su mayoría. El histograma de tamaño (Fig. 26 (B)) muestra una distribución de tamaños de partícula aún menor que el catalizador NSEXIM, con partículas de entre 1 y hasta los 3 nm, lo que indica que en este catalizador las partículas de Ni están mejor dispersas, siendo el catalizador que presentó menor variación de tamaño de partícula.

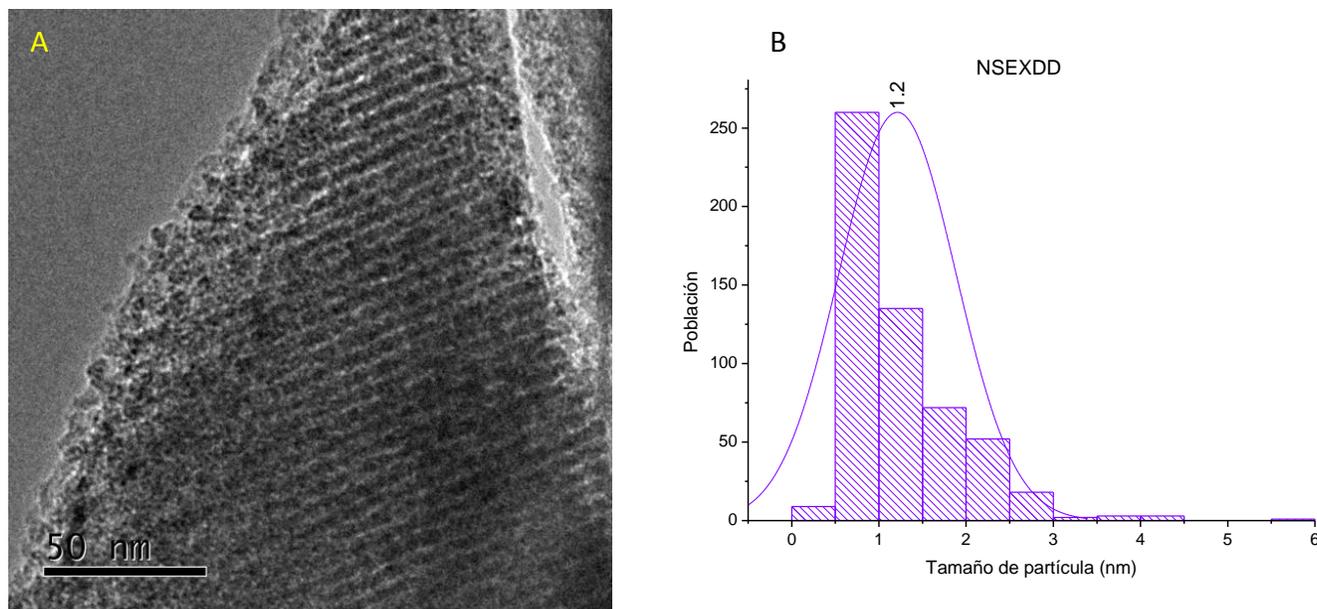


Fig. 26. Micrografía del catalizador reducido NSEXDD (A). Histograma de tamaño de partícula de Ni metálico de NSEXDD (B).

Conforme a los resultados del tamaño de partícula de los catalizadores, podemos observar que el catalizador NSCAIM posee partículas de níquel de mayor tamaño que el catalizador NSCADD, a su vez, ocurre lo mismo en el catalizador NSEXIM, que posee partículas de mayor tamaño a su homólogo, el catalizador NSEXDD. El tamaño promedio de partículas de Ni en los catalizadores reducidos crece en el siguiente orden: NSEXDD < NSEXIM < NSCADD < NSCAIM.

Estos resultados reflejan que el método de preparación del catalizador tiene un efecto en el tamaño de las partículas de Ni impregnadas, siendo el método de doble disolvente el que resulta en una mejor dispersión del Ni, en comparación con el método de impregnación incipiente húmeda. Además, que con el soporte extraído se obtuvo menor tamaño promedio de partícula de Ni que con el soporte calcinado.

6.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La Fig. 27 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.

Estas isothermas se pueden dividir en 3 etapas:

- La primera, va desde una presión relativa de 0 hasta 0.5, presenta un aumento en el volumen adsorbido de N₂ lento, que representa en principio el llenado de los microporos y la formación de la monocapa en la superficie del material.
- La segunda etapa corresponde a la condensación capilar en los poros del sólido, que se representa por un aumento rápido y pronunciado en el volumen de N₂ adsorbido, esta etapa comienza aproximadamente en una presión relativa de 0.5 hasta 0.8.
- La última etapa corresponde a la formación de multicapas en la superficie y al llenado de macroporos, va de un intervalo de 0.8 a 1 en la presión relativa.

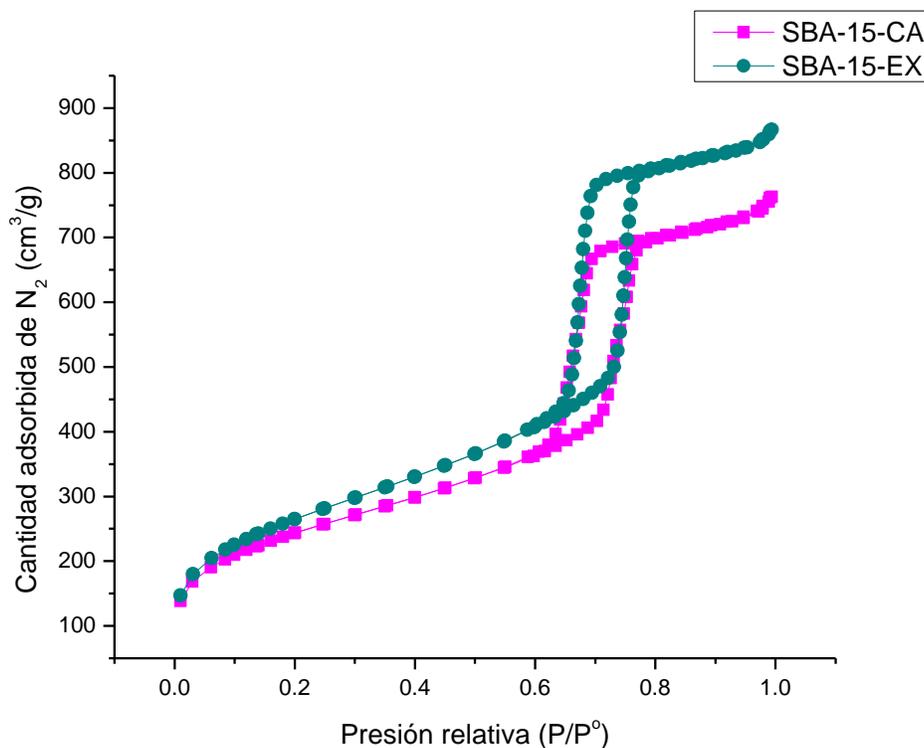


Fig. 27. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ en los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.

De acuerdo con la forma de las isothermas, estas corresponden según la clasificación de la IUPAC, a isothermas tipo IV con histéresis H1. Esta clasificación de isothermas indica que los materiales sintetizados son mesoporosos, además de que los poros son cilíndricos con una distribución de tamaño estrecha y uniforme.

Comparando los valores de área BET de los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX (Tabla 4), el soporte SBA-15-EX posee una mayor área BET, con una diferencia de 9.2% entre estos soportes. Esta diferencia puede atribuirse a que el proceso de extracción fue mucho más cuidadoso que el método de calcinación, en el cual la remoción del tensoactivo implica una alta temperatura, pudiendo afectar al soporte SBA-15-CA, disminuyendo sus características texturales.

En la figura 28 se puede observar que las isothermas de los catalizadores NSCAIM y NSCADD están prácticamente sobrepuestas, lo que puede indicar que las partículas de óxido de níquel se depositaron de manera similar en los catalizadores, sin presentar gran diferencia en los valores de las propiedades texturales.

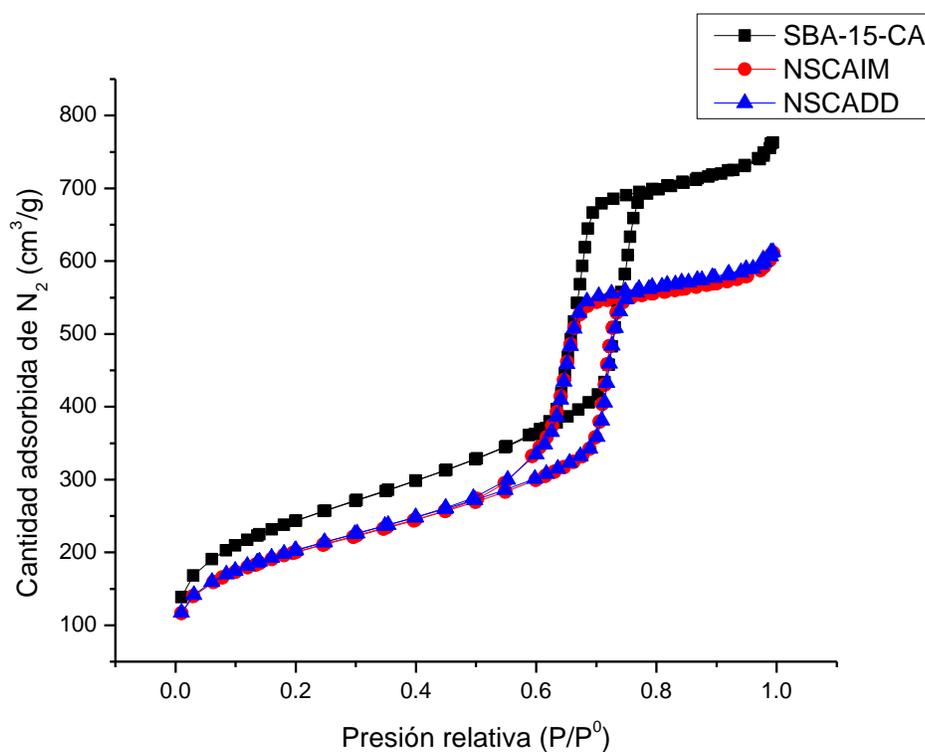


Fig. 28. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM y NSCADD.

Se observa que las isothermas de los catalizadores NSCAIM y NSCADD conservan la forma de las isothermas del soporte sin ningún tipo de desplazamiento horizontal, por lo que las propiedades estructurales del SBA-15 se conservan en los catalizadores sintetizados.

El desplazamiento vertical de las isothermas de los catalizadores con respecto a los soportes SBA-15, es consecuencia de la impregnación de partículas de NiO en la superficie de éste. La adición de NiO al soporte produce que los catalizadores sean materiales más densos y por ende disminuyan sus propiedades texturales específicas, causando una disminución de 17% en el área BET en los materiales calcinados y un 14% en los materiales extraídos.

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ en los catalizadores soportados en los materiales extraídos (Fig. 29), entre ellos, muestran una ligera diferencia en la cantidad adsorbida de N₂, donde el catalizador NSEXIM tiene una mayor capacidad de adsorción en la región donde ocurre la condensación capilar, por lo que el catalizador NSEXIM posee un mayor volumen de poro.

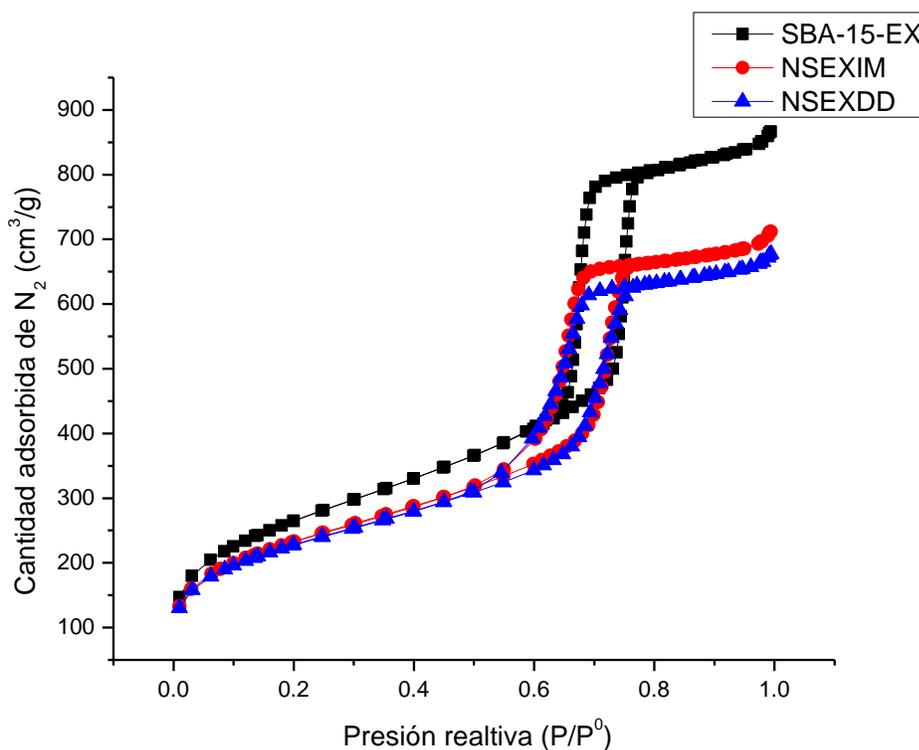


Fig. 29. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ del soporte SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM y NSEXDD.

De acuerdo con la Tabla 4, tanto soportes como sus respectivos catalizadores, poseen buenas propiedades texturales: una área superficial grande, además de diámetros de poro con una distribución monomodal (Fig. 30 y 31) sin una variación importante entre catalizadores calcinados y extraídos y con tamaños adecuados para la difusión de la molécula de anisol, que presenta un diámetro aproximado de 0.78 nm.

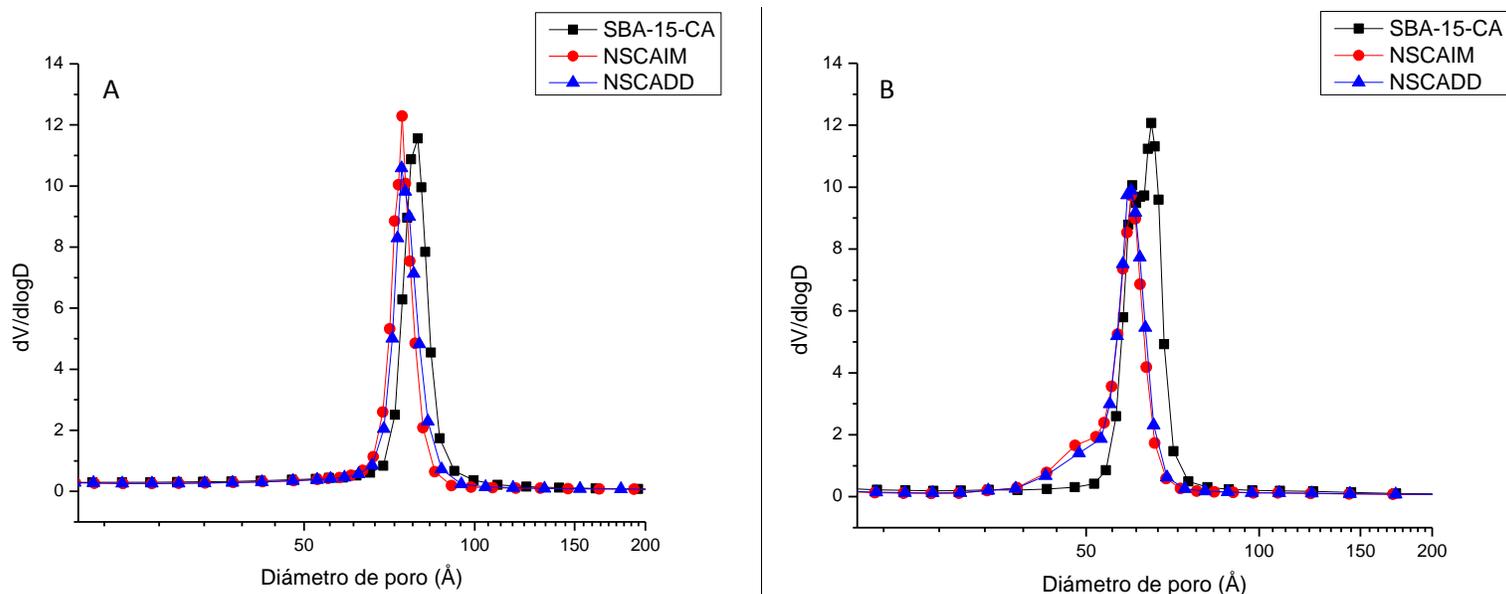


Fig. 30. Distribución de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.

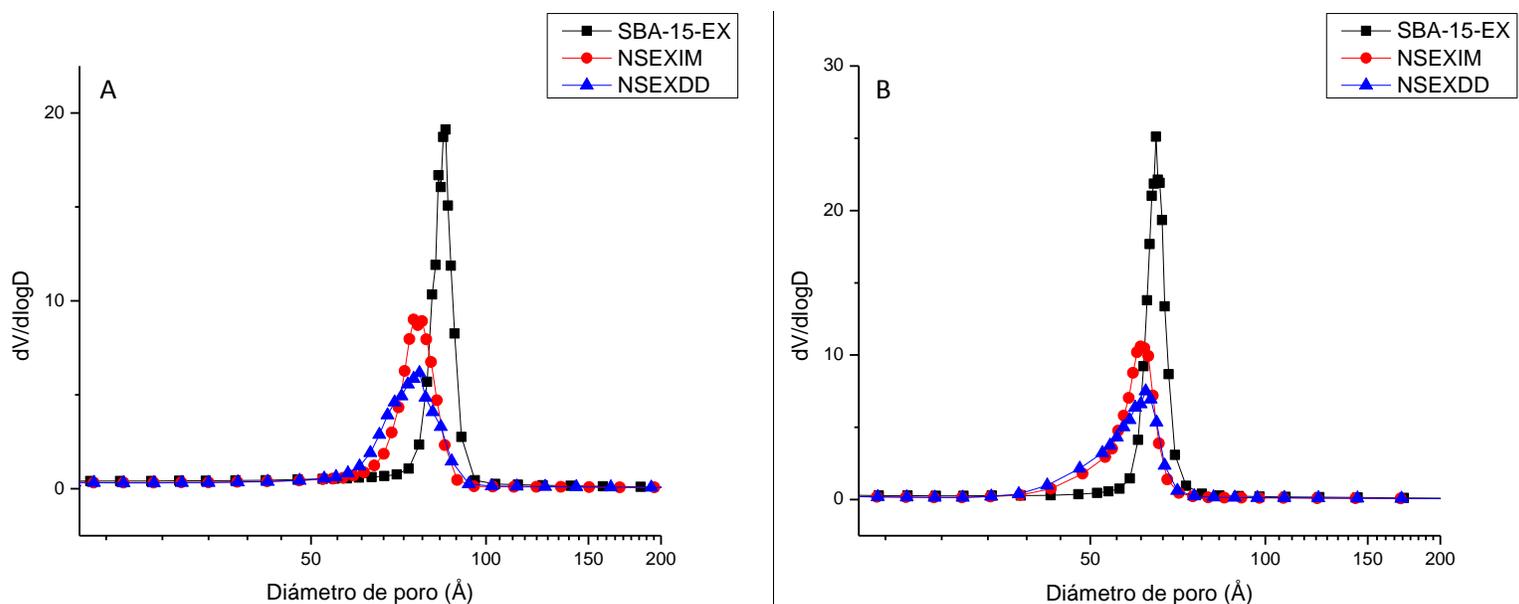


Fig. 31. Distribución de tamaño de poro de adsorción (A) y desorción (B) de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.

Tabla 4. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_p ads.(Å)	D_p des.(Å)
SBA-15-CA	844	100	1.2	0.05	79	64
NSCAIM	693	91	0.9	0.05	74	60
NSCADD	701	93	0.9	0.05	75	60
SBA-15-EX	930	64	1.3	0.03	85	65
NSEXIM	811	81	1.1	0.04	76	61
NSEXDD	791	89	1.0	0.04	75	63

S_{BET} , área superficial BET; S_{μ} , área de micro poros; V_p , Volumen total de poros; V_{μ} , volumen de micro poros; $D_{pads.}$ y $D_{pdes.}$ diámetro de poros determinado por la isoterma de adsorción y desorción de N_2 .

6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE POLVOS

Los difractogramas de los soportes (Fig. 32) muestran, una señal amplia que ocupa un intervalo desde 15° hasta 35° (2θ). Esta señal es característica de la sílice amorfa presente en el soporte SBA-15.

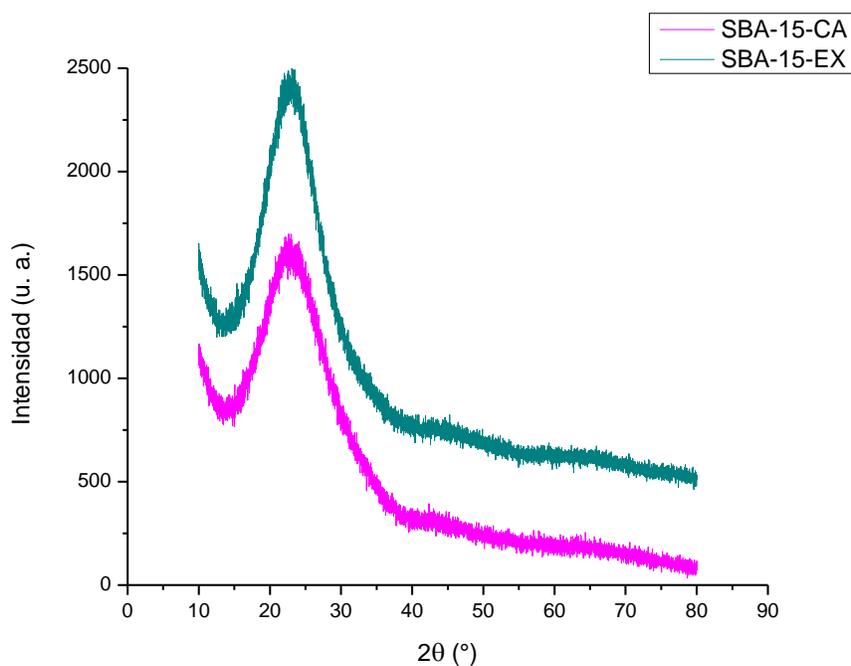


Fig. 32. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-CA y SBA-15-EX.

Las figuras 33 y 34 presentan los difractogramas de los catalizadores NSCAIM, NSCADD y NSEXIM, NSEXDD, respectivamente, donde se observa que los catalizadores presentan la misma señal que ocupa una amplitud desde 15° hasta 35 ° (2θ), característico de la sílice amorfa.

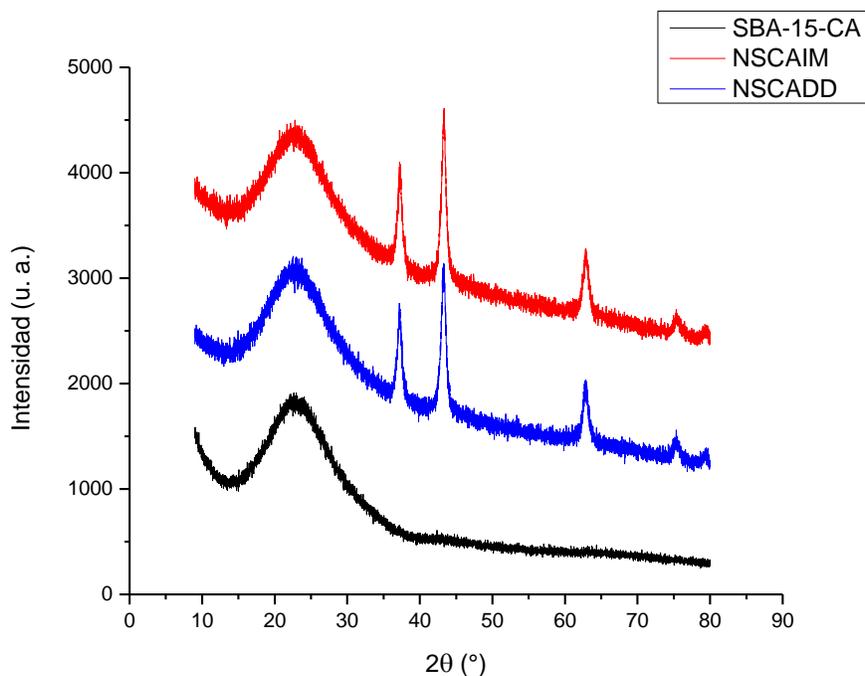


Fig. 33. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD en su estado oxidado.

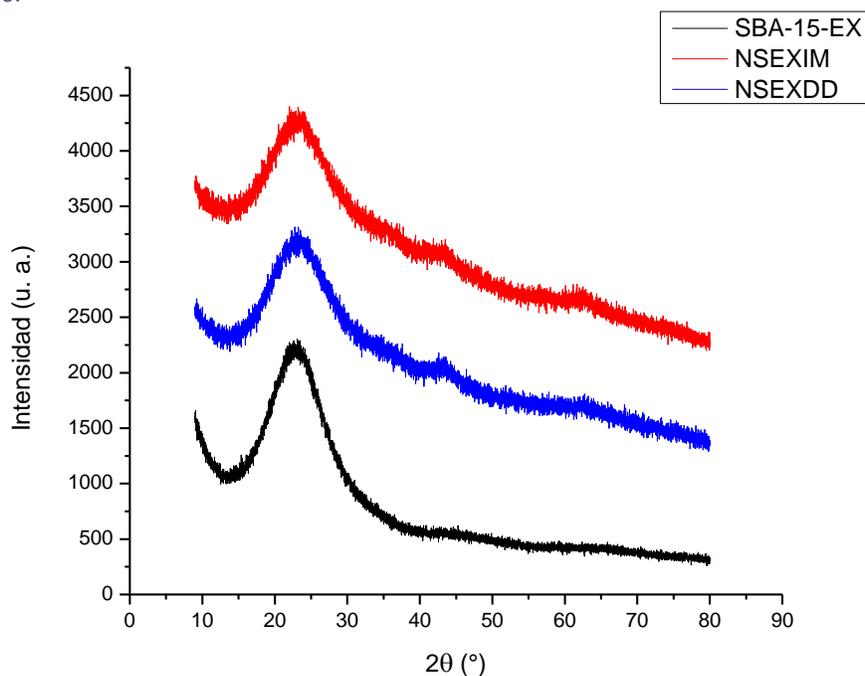


Fig. 34. Patrones de difracción de rayos X de polvos de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD en su estado oxidado.

En los difractogramas de los catalizadores soportados en SBA-15-CA (Fig. 33), además de la señal de SiO₂ amorfa, se identificaron cuatro señales en 37.2°, 43.3°, 62.9° y 75.47° (2θ). Estas señales al ser comparadas en una base de datos, son las que corresponden a la fase de óxido de níquel (NiO) (tarjeta JCPDS card 01-071-1179) (Anexo 2), por lo que se puede corroborar que el óxido de níquel está presente en estos catalizadores en forma de aglomerados.

Por otro lado, los difractogramas que corresponden a los catalizadores NSEXIM y NSEXDD (Fig. 34) presentan señales muy pequeñas las cuales no pueden ser puntualizadas con precisión. Cabe destacar que esta técnica de caracterización puede detectar cristales con un tamaño mayor a los 5 nm, por lo que se infiere que las especies de NiO que están presentes en los catalizadores tienen un tamaño menor a los 5 nm, indicando una dispersión del NiO mejor que en el soporte SBA-15-CA.

Utilizando la ecuación de Scherrer se obtuvieron los valores de tamaño de cristal promedio en los catalizadores, presentados en la Tabla 5. Con base en los resultados obtenidos, solo fue posible determinar el tamaño de cristal para los catalizadores NSCAIM y NSCADD, con valores de 16 y 15 nm, respectivamente. Para el resto de los catalizadores no fue posible determinarlos con esta metodología debido a las señales débiles encontradas, deduciendo que el tamaño de cristales es menor de 5 nm el cual es el tamaño mínimo de cristal que la técnica XRD de polvos puede visualizar.

Tabla 5. Tamaño de cristal promedio de óxido de níquel en los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
NSCAIM	16
NSCADD	15
NSEXIM	< 5
NSEXDD	< 5

6.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE ÁNGULOS BAJOS

El SBA-15 presenta una estructura mesoporosa con un ordenamiento hexagonal de poros. Se ha reportado que el patrón de difracción de rayos X de ángulos bajos, característico de este tipo de estructuras, presenta tres reflexiones correspondientes a los planos (100), (110) y (200) que usualmente se presentan a: 0.88, 1.54 y 1.77 °(2θ), respectivamente [31]. Estas señales pueden identificarse en la figura 35, por lo que se puede comprobar que se logró sintetizar con éxito el material mesoporoso SBA-15 con arreglo hexagonal de poros. Se puede observar un corrimiento en las señales obtenidas para el soporte SBA-15-EX hacia valores menores de °(2θ), este corrimiento es consistente con una expansión en la estructura debido a que este material al no ser calcinado presenta poros más grandes.

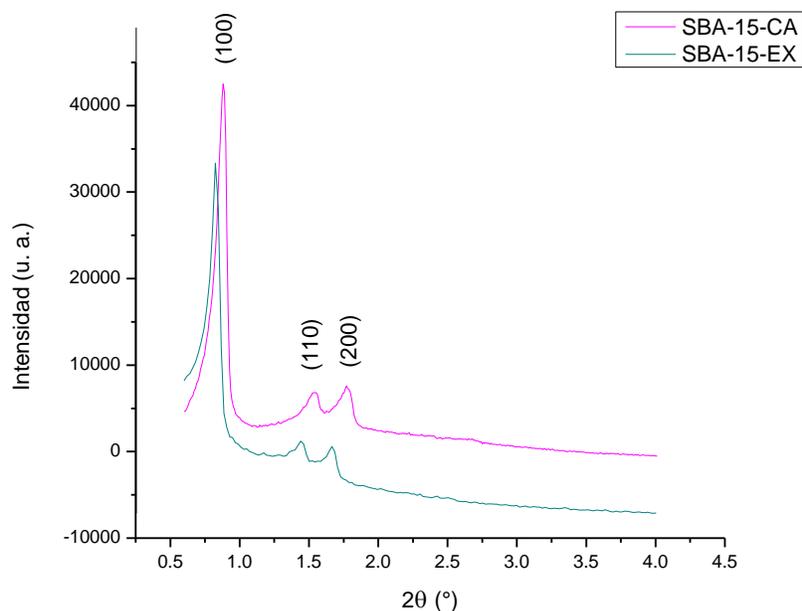


Fig. 35. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-CA y SBA-15-EX.

Las tres reflexiones observadas para los soportes usados también están presentes en los difractogramas correspondientes a los catalizadores (Fig. 36 y 37), por lo que el arreglo hexagonal de poros del soporte SBA-15 se mantuvo en los catalizadores, indicando que la adición de NiO no afectó la estructura del soporte.

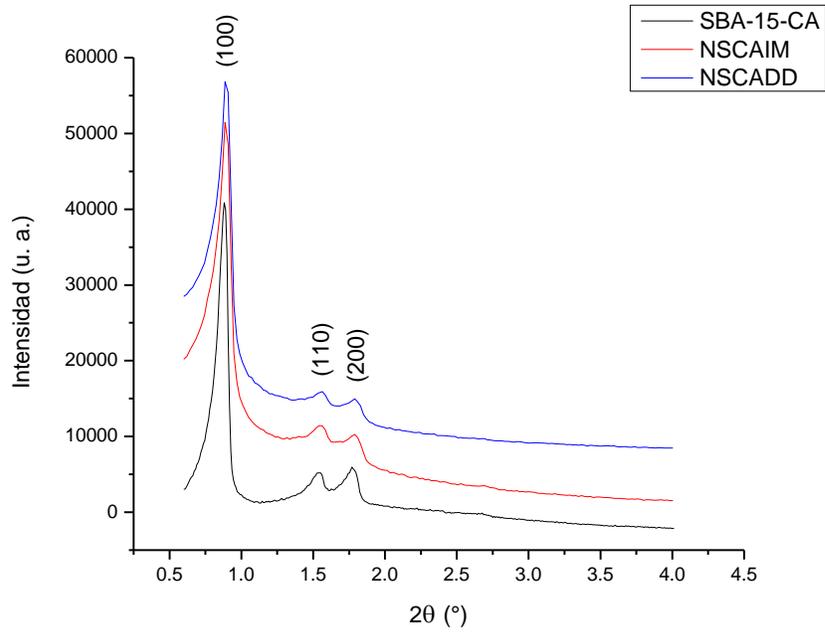


Fig. 36. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.

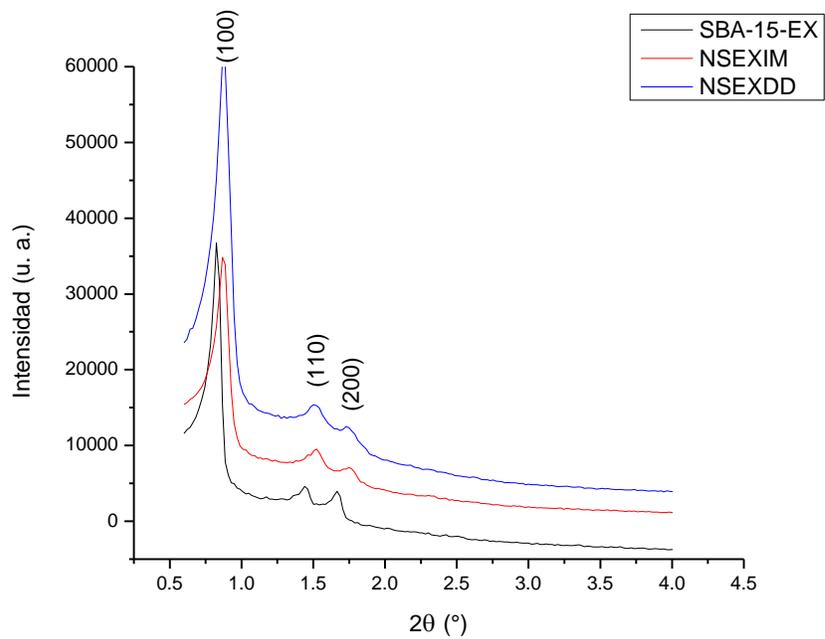


Fig. 37. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.

6.6 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS)

Los espectros que se obtienen por la técnica de reflectancia difusa de los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX se muestran en la figura 38.

Los materiales de SBA-15 presentan una absorción mínima de luz UV y similar entre el material calcinado y el extraído.

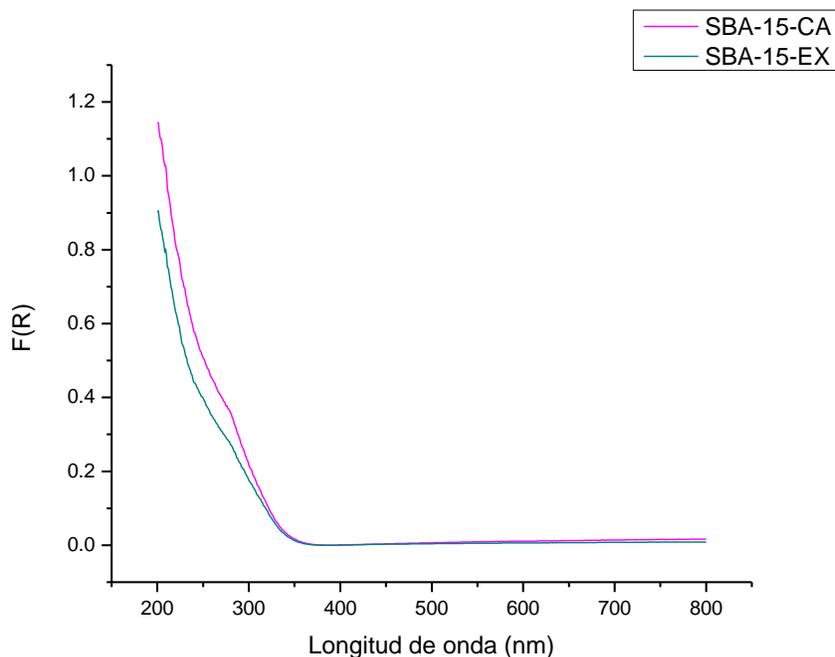


Fig. 38. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-CA y SBA-15-EX.

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores soportados en SBA-15-CA se presentan en la figura 39, donde se puede observar una banda de absorción en el intervalo 200-350 nm, asociada a la transferencia de carga metal soporte. El máximo de esta señal se encuentra en 299 nm y 294 nm para los catalizadores NSCAIM y NSCADD, respectivamente. La posición de este máximo puede ser indicativo del grado de dispersión de NiO, ya que el máximo de absorción que se presenta en el óxido de níquel másico es en 377 nm [32], por lo que un desplazamiento cercano a este valor de longitud de onda se interpreta como una dispersión pobre de especies de óxido de níquel en el soporte.

Las absorciones encontradas en 430 y 725 nm en conjunto con la absorción en 280 nm descritas en la literatura, son características de níquel en coordinación octaédrica, que es como se encuentra en la forma de óxido [32].

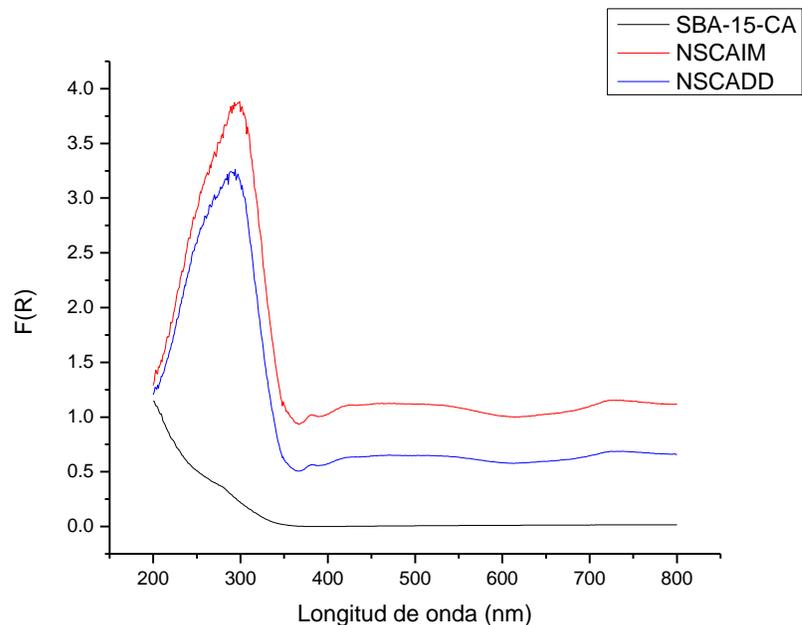


Fig. 39. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM, NSCADD.

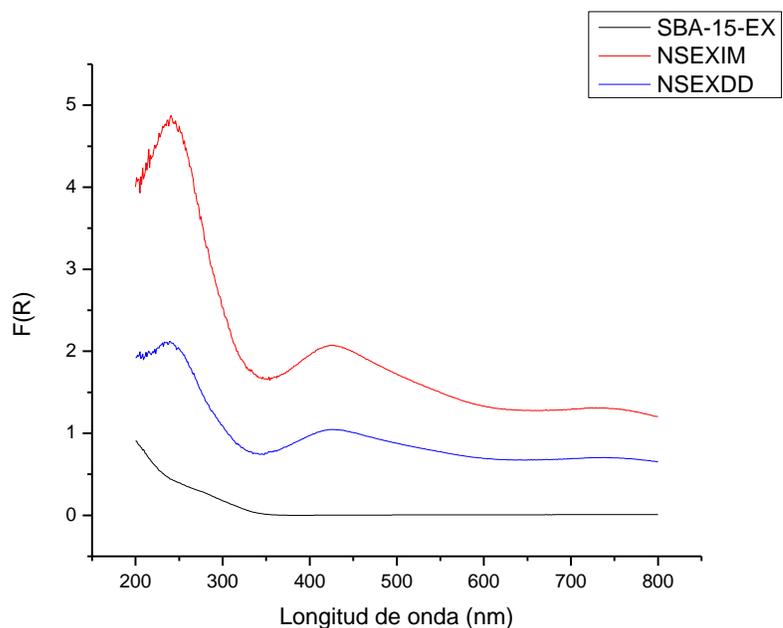


Fig. 40. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM, NSEXDD.

Los espectros de reflectancia difusa para SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM y NSEXDD (ambos en su estado oxidado), se exhiben en la figura 40. Al igual que con los catalizadores NSCAIM y NSCADD, las señales de absorción que se presentan en los catalizadores extraídos son las esperadas para las transiciones electrónicas del níquel en coordinación octaédrica [32].

El máximo de absorción de ambos catalizadores está en una longitud de onda de 240 nm, esta señal y la señal en 425 nm, están desplazadas a una menor longitud de onda con respecto a las señales correspondientes al óxido de níquel másico reportado en la literatura, esto se debe a una mejor dispersión de las especies de óxido de níquel en el soporte SBA-15-EX que en el soporte SBA-15-CA.

6.7 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Los termogramas de reducción de los catalizadores NSCAIM y NSCADD se muestran en la figura 41. Dado que los catalizadores de níquel solo presentan una etapa de reducción, los diferentes máximos encontrados en los perfiles de reducción son consistentes con diferentes grados de aglomeración de las partículas de óxido de níquel.

La asimetría del termograma de los catalizadores en SBA-15-CA indica una aglomeración de las partículas de NiO en el soporte, señalando que las partículas presentes en estos catalizadores se reducen a diferentes temperaturas.

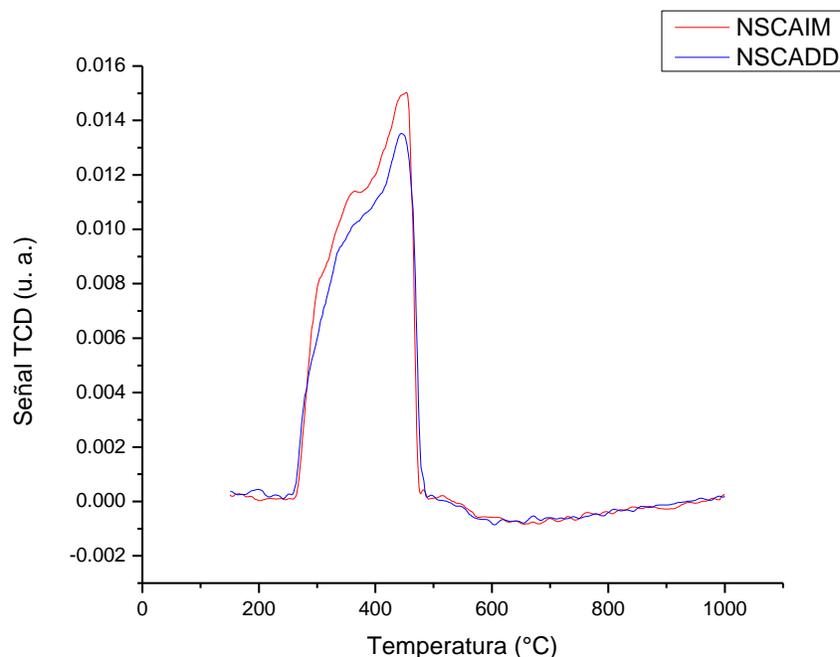


Fig. 41. Perfiles de TPR de catalizadores NSCAIM y NSCADD.

La temperatura de reducción de níquel, que corresponde al máximo de pico observado en los termogramas, está asociado también a la fuerza de interacción metal-soporte, mientras más baja sea la temperatura de reducción, menor será la fuerza de interacción.

Las temperaturas de reducción de los catalizadores NSCAIM y NSCADD son de 443 °C y 450 °C, respectivamente, deduciendo que la interacción metal-soporte es muy similar en ambos catalizadores, al igual que los grados de aglomeración pues presentan un termograma similar.

Por otro lado, la figura 42 muestra los termogramas de los catalizadores NSEXIM y NSEXDD. En estos perfiles se puede apreciar un pico más simétrico y definido que en los catalizadores antes analizados NSCAIM y NSCADD. Esto indica que las partículas de óxido de níquel presentan un menor nivel de aglomeración y mayor dispersión que la de los catalizadores NSCAIM y NSCADD.

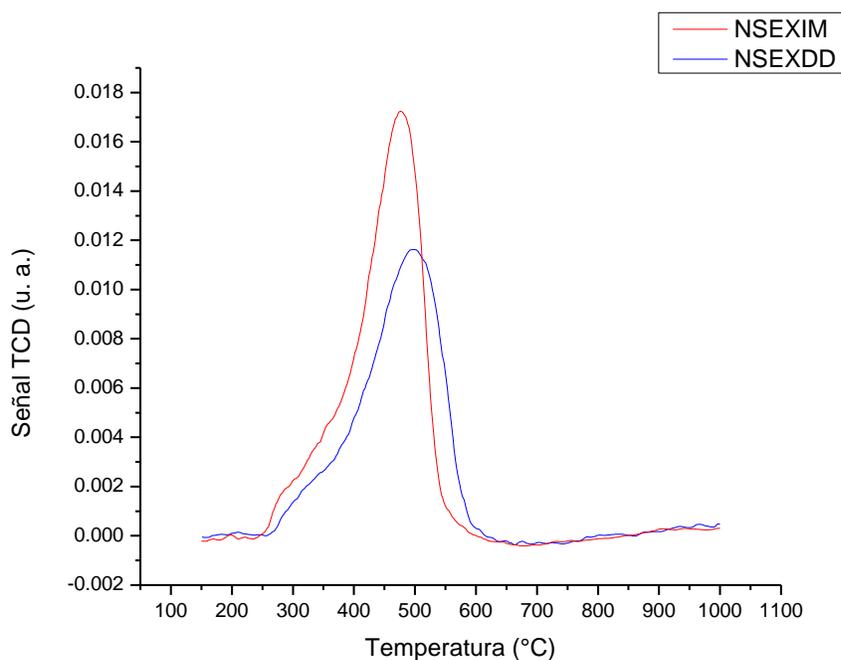


Fig. 42. Perfiles de TPR de catalizadores NSEXIM y NSEXDD.

El intervalo de temperatura en la reducción de las partículas de óxido de níquel es mayor, desde 250 °C hasta 620 °C, esto señala que, aunque los catalizadores NSEXIM y NSEXDD poseen un mayor número de partículas pequeñas, la interacción de estas con el soporte tiene una mayor fuerza y requiere una mayor

cantidad de energía para poder ser reducidas. Adicionalmente se encuentra que el máximo de la señal del catalizador NSEXIM se encuentra a 476 °C, mientras que el del catalizador NSEXDD es mayor, con un valor de 497 °C. Este último al poseer una mayor temperatura de reducción, muestra que es el catalizador en el cual la interacción metal-soporte es la más fuerte de entre los cuatro catalizadores.

En la figura 42 se puede destacar que existe un efecto en la reducibilidad de especies de níquel con los catalizadores soportados en SBA-15-EX, debido al método de preparación de los catalizadores, donde con el método de doble disolvente resultó en una mayor interacción metal-soporte, debido probablemente, a la mayor cantidad de grupos OH en la superficie del soporte extraído con los cuales pueden interaccionar las especies de Ni dada la naturaleza del método.

Se encontró que el método de remoción de tensoactivo del soporte SBA-15 afectó las características de reducibilidad del NiO depositado de acuerdo al menor tamaño de partículas y, además, con el método de preparación de doble disolvente solo se modificó el grado de reducibilidad de NiO cuando se soportó en SBA-15-EX.

La Tabla 6 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, de acuerdo a la ecuación 8.

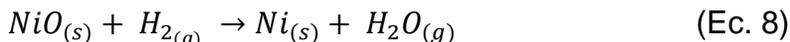


Tabla 6. Consumo de hidrógeno de los catalizadores y grado de reducibilidad.

Catalizador	Ni (%exp)	NiO (%exp)	Carga exp de NiO (mmol)	Consumo de H ₂ experimental (mL/g)	Consumo de H ₂ teórico (mL/g)	Grado de reducibilidad
NSCAIM	9.6	12.22	0.001636	35.25	40.02	0.88
NSCADD	9.3	11.84	0.001585	28.46	38.76	0.73
NSEXIM	9.7	12.34	0.001653	35.35	40.43	0.87
NSEXDD	9.6	12.22	0.001636	35.50	40.02	0.89

El grado de reducibilidad de los catalizadores indica cual es el catalizador que se reduce en mayor proporción. Este valor se obtiene a partir de la cantidad de NiO presente en los catalizadores, haciendo una relación con la cantidad de óxido de níquel que se debe reducir de acuerdo a la estequiometría de la reacción y obteniendo el consumo teórico de H₂ (Ec. 9).

$$\text{Grado de reducibilidad} = \frac{\text{Consumo de H}_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}} \quad (\text{Ec. 9})$$

De acuerdo con los valores de grado de reducibilidad calculados, la facilidad de reducción de las especies de NiO incrementa de la forma: NSCADD < NSEXIM < NCAIM < NSEXDD. En cuanto al consumo total en el intervalo de reducción de níquel (calculado de 150 a 600 °C), no existe una tendencia clara más que entre cada soporte de estudio, el método de doble disolvente modificó significativamente el grado de reducibilidad, siendo un efecto positivo cuando se soportó en el material extraído.

6.8 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)

La figura 43 exhibe los resultados de desorción de amoniaco de los soportes sintetizados. En ellos se puede observar que el soporte SBA-15-EX posee una mayor cantidad de sitios ácidos totales que el soporte SBA-15-CA. Aunque la forma de la curva es similar, existe un mayor número de grupos hidroxilo en la superficie del soporte SBA-15-EX que contribuyen con esta acidez.

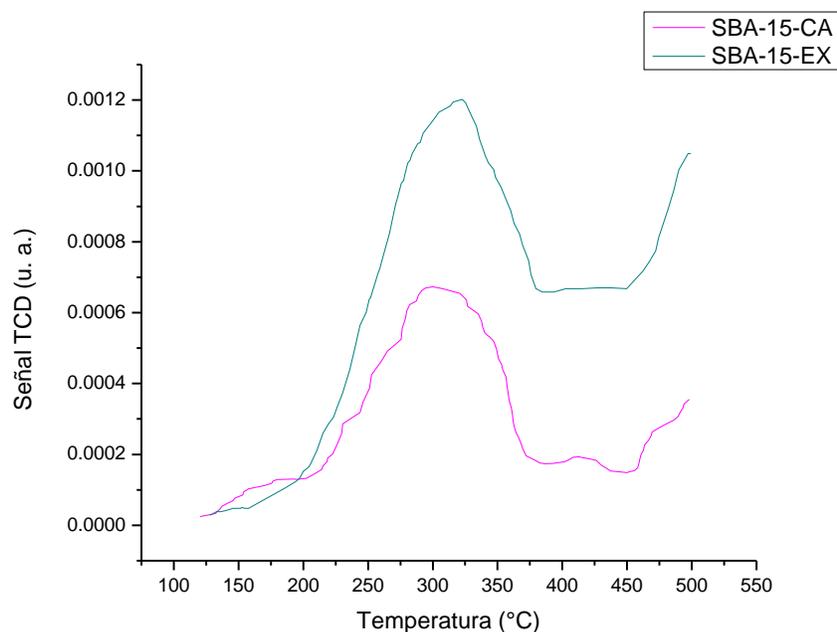


Fig. 43. Resultados de TPD de amoníaco de soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.

La figura 44 muestra los resultados de desorción de amoníaco en SBA-15-CA y sus respectivos catalizadores, donde se presenta una similitud entre las señales de los dos catalizadores mientras que el soporte muestra una menor cantidad de amoníaco desorbida. Esto se debe a que el soporte solo presenta sitios ácidos debido a los grupos hidroxilo presentes en su estructura, mientras que los catalizadores poseen mayor acidez debido a la deposición de NiO, ya que el óxido de níquel es un ácido de Lewis. La fuerza del sitio ácido está relacionada con la cantidad de energía requerida para superar la interacción adsorbato (NH_3) con el adsorbente (el catalizador). De esta manera, los sitios de mayor fuerza requieren de una mayor energía y por ende el amoníaco será desorbido a una mayor temperatura. De acuerdo con la Tabla 7 se observa que la mayoría de los sitios ácidos del soporte y de los catalizadores se encuentran en la región de 200°C a 400°C por lo que la mayoría de sus sitios ácidos se consideran de fuerza media.

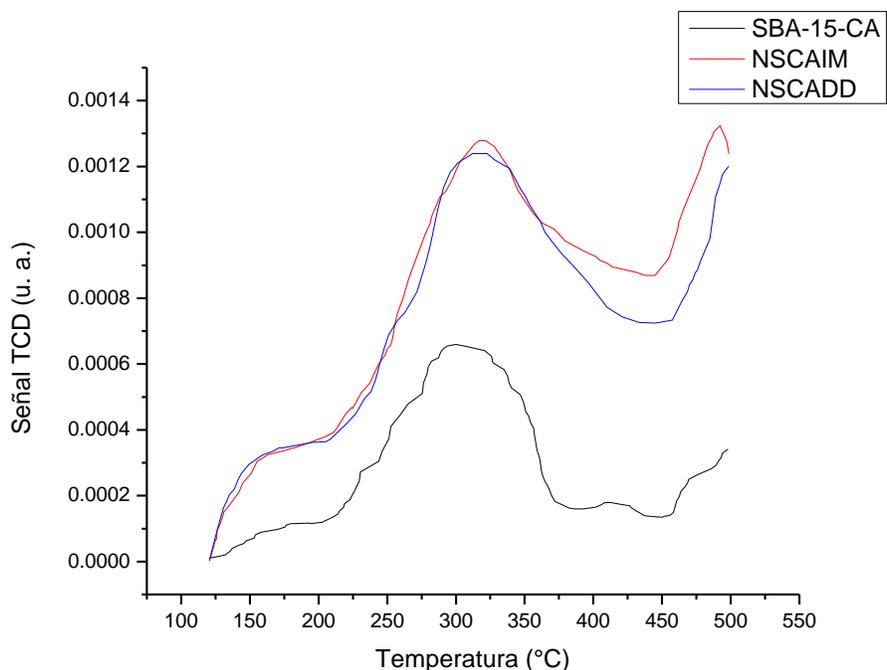


Fig. 44. Resultados de TPD de amoníaco de los catalizadores soportados en SBA-15-CA.

Tabla 7. Resultados de acidez mediante TPD de amoníaco.

Material	Sitios ácidos ($\mu\text{mol/g}$)			Totales
	Débiles	Medios	Fuertes	
SBA-15-CA	5	65	15	85
NSCAIM	19	152	82	253
NSCADD	18	147	72	237
SBA-15-EX	3	130	59	192
NSEXIM	122	446	68	637
NSEXDD	146	471	81	699

*Sitios débiles corresponden a temp. de desorción de 120 a 200 °C, sitios de fuerza media a temp. de 200 a 400 °C y los sitios fuertes de 400 a 500 °C.

La similitud entre los resultados de los catalizadores en SBA-15-CA revela que las partículas de óxido de níquel se encuentran dispersas de una manera similar, haciendo notar que el método de impregnación utilizado (impregnación incipiente húmeda y doble disolvente) generó un grado de dispersión semejante, por lo que la acidez en superficie resultó similar.

Los termogramas de desorción de amoniaco del soporte SBA-15-EX y de sus respectivos catalizadores se encuentran en la figura 45. Se puede notar una diferencia significativa del volumen total de amoniaco desorbido de estos materiales en comparación con los materiales en SBA-15-CA (Tabla 7), es decir, el soporte SBA-15-EX y los catalizadores NSEXIM y NSEXDD, poseen un número mayor de sitios ácidos en su superficie.

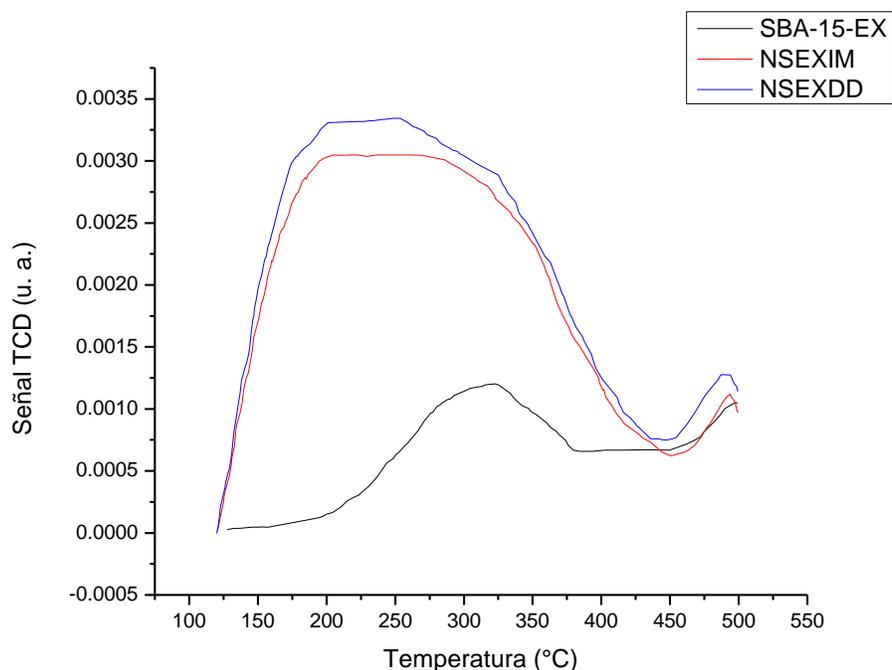


Fig. 45. Resultados de TPD de amoniaco de los catalizadores soportados en SBA-15-EX.

A diferencia de los catalizadores soportados en SBA-15-CA, los catalizadores soportados en SBA-15-EX presentan una mayor cantidad de sitios ácidos débiles (120-200 °C) y medios (200-400 °C), que se relacionan con el mayor grado de dispersión de NiO.

6.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En la figura 46 se muestran los espectros de IR de los soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX. Los dos espectros muestran características similares correspondientes de los materiales de sílice. La banda principal presente en 1080 cm^{-1} , así como la banda en 800 cm^{-1} son correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si, respectivamente. La señal que se muestra en 960 cm^{-1} es

indicativa de la presencia de los grupos Si-OH en los soportes [51]. Se puede observar que el soporte SBA-15-EX posee una mayor cantidad de grupos hidroxilo en su estructura, y por ende una mayor acidez correspondiente con los resultados de TPD de amoniaco.

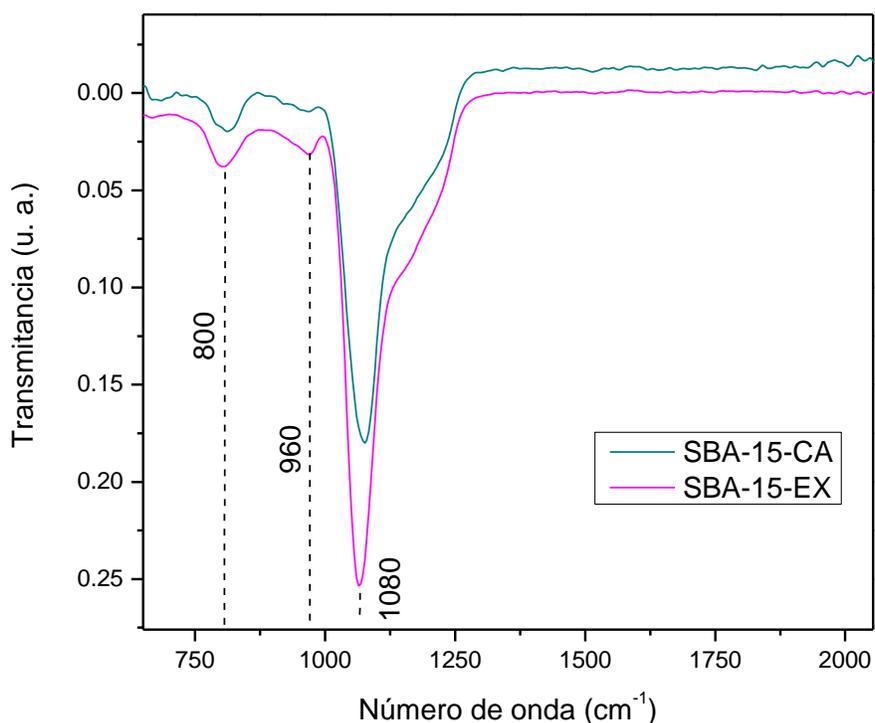


Fig. 46. Espectros de infrarrojo de soportes SBA-15-CA y SBA-15-EX.

La diferencia en el número de grupos hidroxilo en los soportes, y por ende en la cantidad de sitios ácidos es debida al método de remoción del tensoactivo, pues al extraer el tensoactivo y después secar el material a una temperatura de 110°C solo se remueve el agua adsorbida en la superficie, mientras que al elevar la temperatura del soporte a más de 200°C resulta en una deshidratación de la superficie del material, es decir, los grupos hidroxilo disminuyen aproximadamente a un grupo hidroxilo por átomo de Si [33].

Un calentamiento superior a los 500 °C (como lo fue en la calcinación del soporte SBA-15-CA) reduce la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie a una concentración aproximada de entre el 20 – 30% de las presentes en el material calentado a 200°C (Fig. 47) [33].

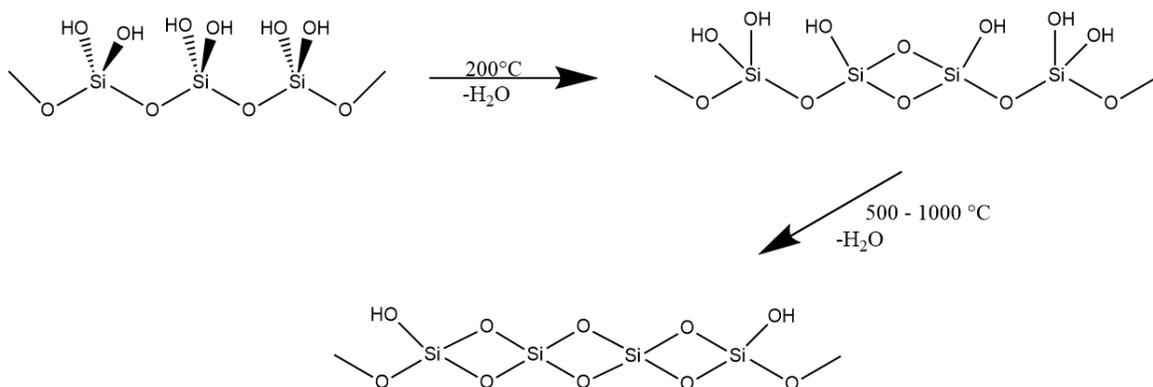


Fig. 47. Efecto del tratamiento térmico en la estructura del SBA-15.

La figura 48 muestra los espectros del soporte SBA-15-CA y de los catalizadores NSCAIM y NSCADD. En estos espectros se muestran las mismas señales en 800 y en 1080 cm^{-1} referentes a las vibraciones de Si-O-Si, simétricas y asimétricas, respectivamente. También se observa que la señal que representan los grupos Si-OH posee una intensidad similar, asumiendo que la cantidad de grupos -OH en estos materiales es similar.

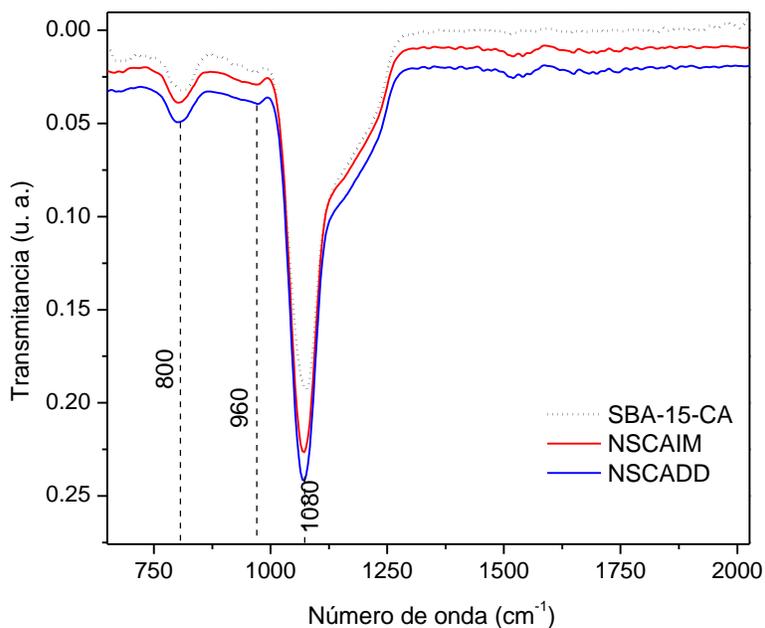


Fig. 48. Espectros de infrarrojo de soporte SBA-15-CA y catalizadores NSCAIM y NSCADD.

Los espectros de infrarrojo del soporte SBA-15-EX y de los catalizadores NSEXIM y NSEXDD se muestran en la figura 49. Las vibraciones características de los materiales de Si, están presentes en 800 y 1080 cm^{-1} . Por otro lado la señal que muestra los grupos Si-OH en los catalizadores se abate, es decir, existe un decremento en la cantidad de los grupos Si-OH, debido a la interacción del Ni^{2+} con estos grupos, resultando en enlaces Si-O-Ni. Estos resultados indican que los grupos -OH tienen relevancia en la incorporación y/o dispersión del Ni en los soportes.

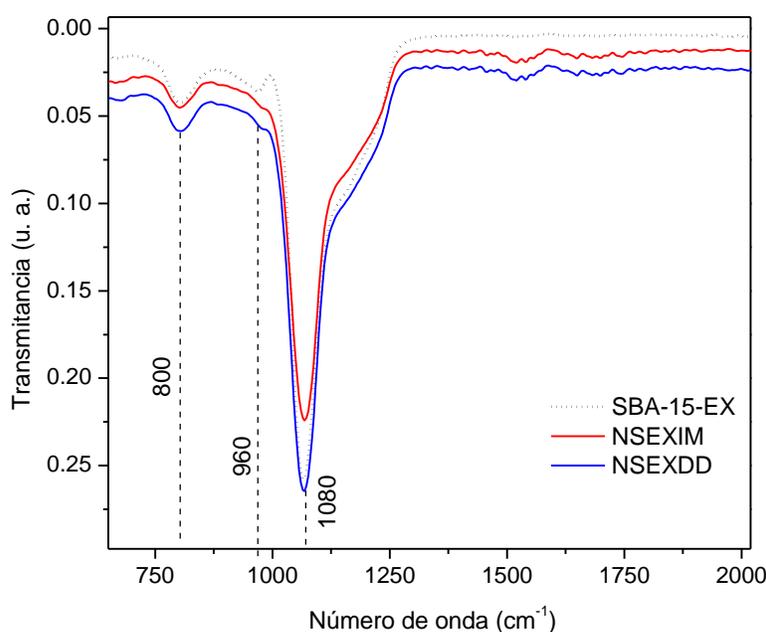


Fig. 49. Espectros de infrarrojo de soporte SBA-15-EX y catalizadores NSEXIM y NSEXDD.

6.10 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La actividad catalítica y selectividad de los cuatro catalizadores sintetizados: NSCAIM, NSCADD, NSEXIM y NSEXDD, se evaluaron en la reacción de hidroxigenación de la molécula modelo, anisol.

Uno de los esquemas de reacción de hidroxigenación de anisol con catalizadores de níquel soportados fue propuesto por S. Jin [24] (Fig. 50), donde el reactivo se muestra en color rojo y los productos predominantes en color azul. En

éste, se contemplan tres rutas principales de reacción, en la primera, el anillo aromático de anisol se hidrogena para producir ciclohexilmetiléter (CME). Subsecuentemente ocurre una desmetilación produciendo ciclohexanol (CHL) y, posteriormente, ocurre la deoxigenación por deshidratación produciendo ciclohexeno (CHE) que finalmente, se hidrogena una vez más para saturar el doble enlace y generar el ciclohexano (CHA), el cual es el producto deseado (deoxigenado).

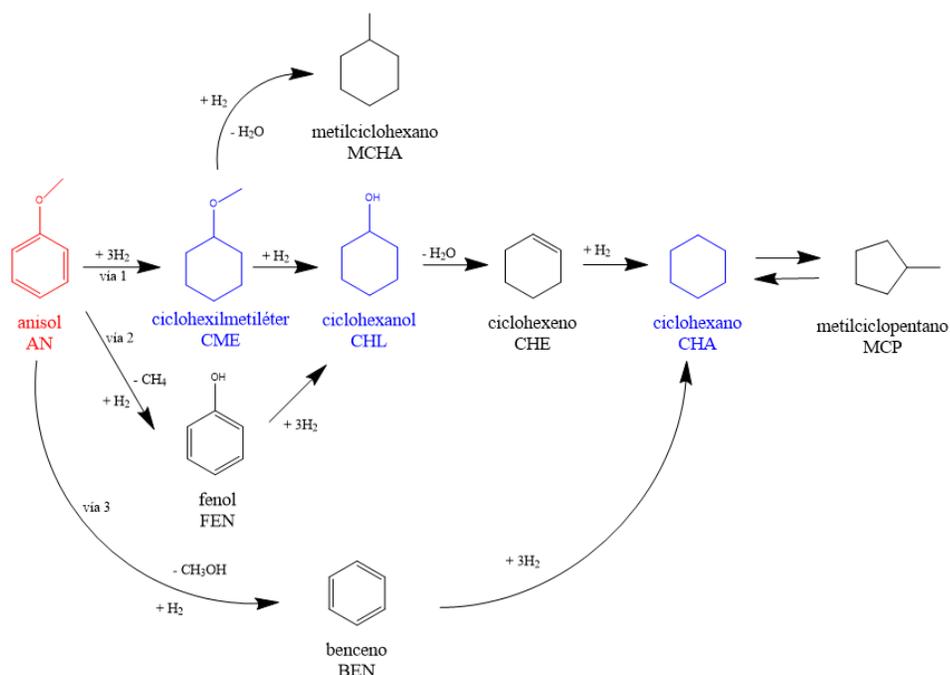


Fig. 50. Esquema propuesto de reacción de HDO en anisol.

En la segunda ruta de reacción, se elimina el grupo metoxilo (-OCH₃) del anisol para formar benceno y posteriormente el ciclohexano. En una tercera ruta se contempla la desmetilación para producir fenol (FEN), el cual posteriormente es hidrogenado para formar ciclohexanol y finalmente ciclohexano.

En el análisis de las alícuotas de reacción por cromatografía de gases, se cuantificaron tanto el reactivo como productos, identificando tres compuestos principales: CME, CHL y CHA. El resto de productos identificados y consistentes con el esquema de reacción propuesto, se obtuvieron en muy baja proporción.

En las figuras 51 y 52, se presentan los resultados de la composición relativa de anisol y productos obtenidos con los catalizadores NSCAIM y NSCADD, respectivamente.

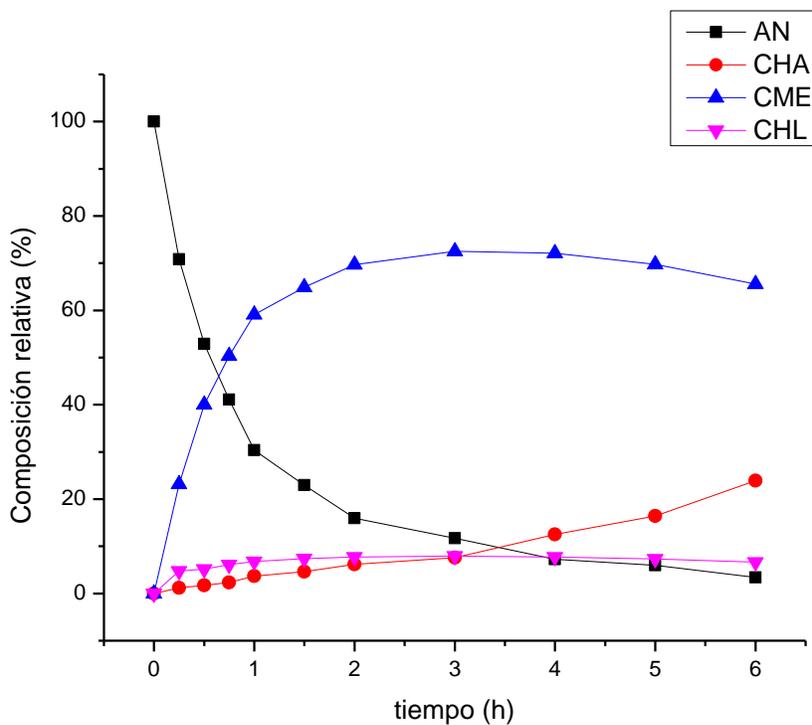


Fig. 51. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSCAIM.

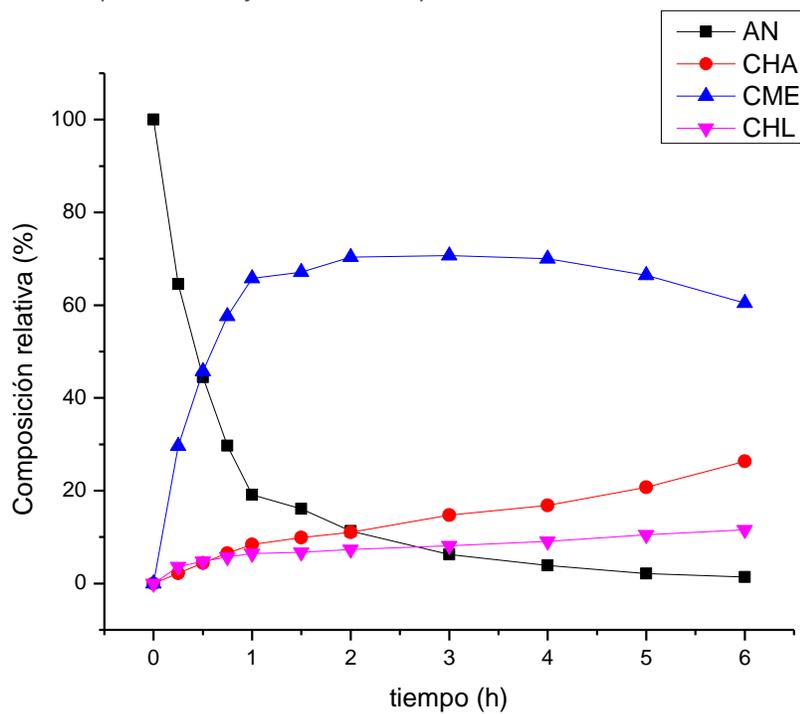


Fig. 52. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSCADD.

Se observó que, en los catalizadores con soporte calcinado, el rendimiento de productos fue muy similar, produciendo el compuesto CME en mayor proporción, indicando una mayor habilidad hidrogenante de estos catalizadores. Mientras que, el rendimiento del compuesto CHA, el producto deseado de la reacción de HDO, fue 2 % más alto con el método de doble disolvente. Estos resultados apuntan a que los catalizadores con soporte calcinado poseen una mayor capacidad de hidrogenar el anillo aromático que de remoción de oxígeno en la molécula de anisol.

Por otro lado, en las figuras 53 y 54, se presentan los resultados de la composición relativa de anisol y productos obtenidos con los catalizadores NSEXIM y NSEXDD, respectivamente. En esta serie, el rendimiento de productos obtenido también presenta un comportamiento similar entre ellos, pero muestran resultados distintos a los catalizadores sintetizados con SBA-15-CA. Aunque se muestran los mismos productos de reacción, la proporción de estos difiere, pues la formación de CME es rápida, alcanzando un ~74 % de rendimiento a los 45 min de reacción. Después de este tiempo, el CME se consume para producir CHL y CHA.

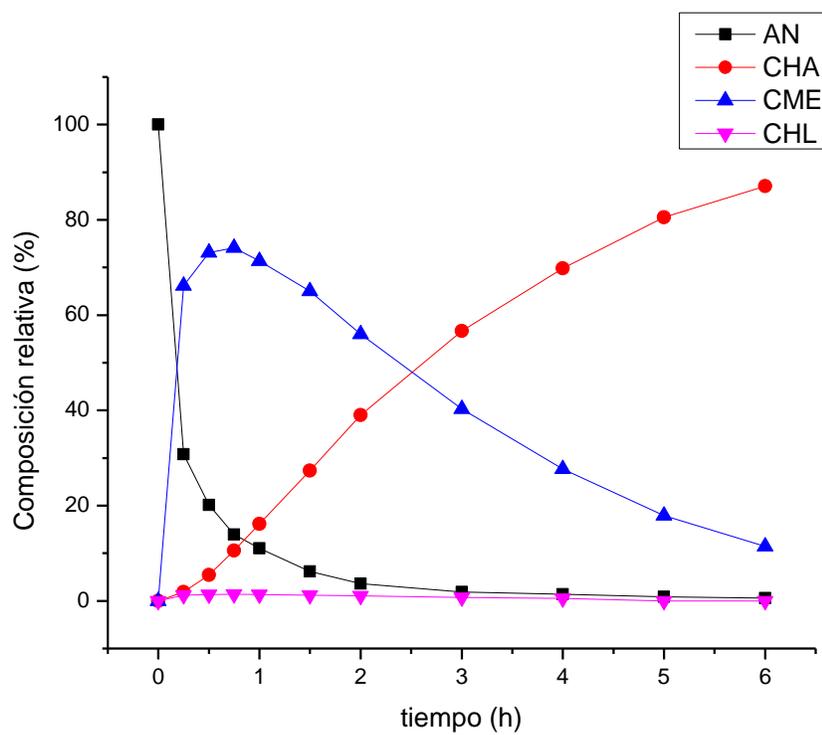


Fig. 53. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSEXIM.

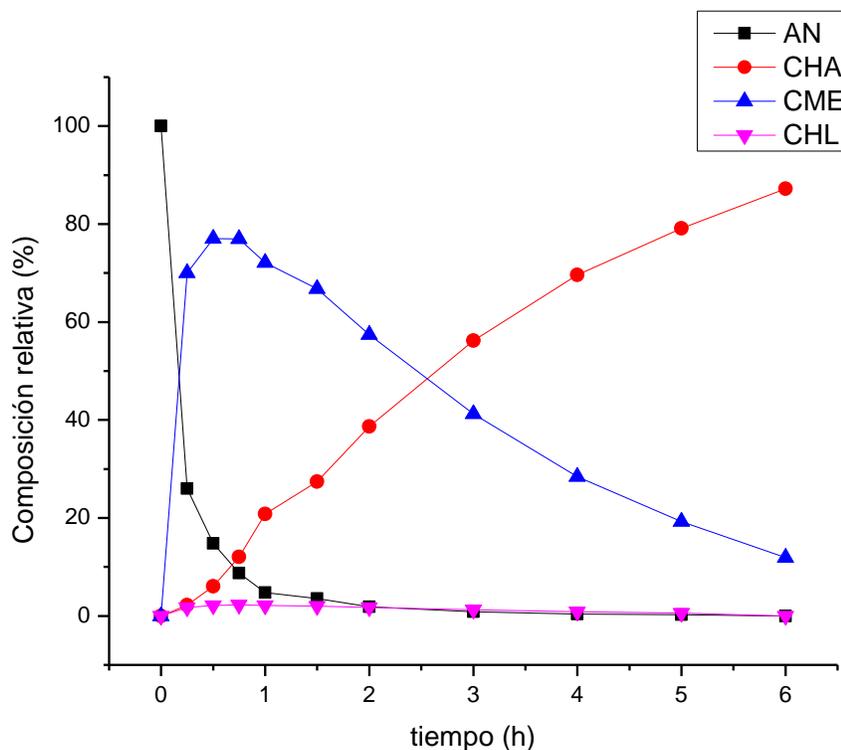


Fig. 54. Rendimiento de productos en función del tiempo de reacción con NSEXDD.

Entre estos catalizadores, el rendimiento de CME incrementó un 3 % con el catalizador que se preparó por el método de doble disolvente. Sin embargo, el rendimiento de CHA fue prácticamente el mismo.

Se observó que, entre los catalizadores evaluados, el efecto por el cual se removió el tensoactivo de los soportes fue mayor que el método de preparación en sí, incrementando la hidrogenación del anillo aromático y a su vez, favoreciendo la deoxigenación para producir CHA.

Se obtuvo el perfil de productos en función de la conversión de anisol para evaluar la selectividad de los catalizadores en cuanto a la producción de CHA y CME, presentados en las figuras 55 y 56, respectivamente.

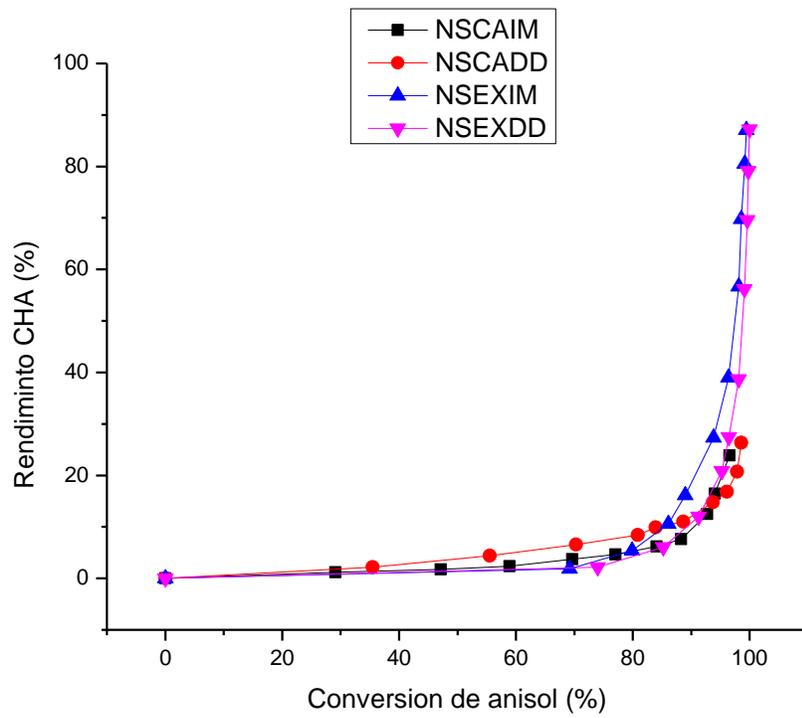


Fig. 55. Perfil de CHA en función de la conversión de anisol.

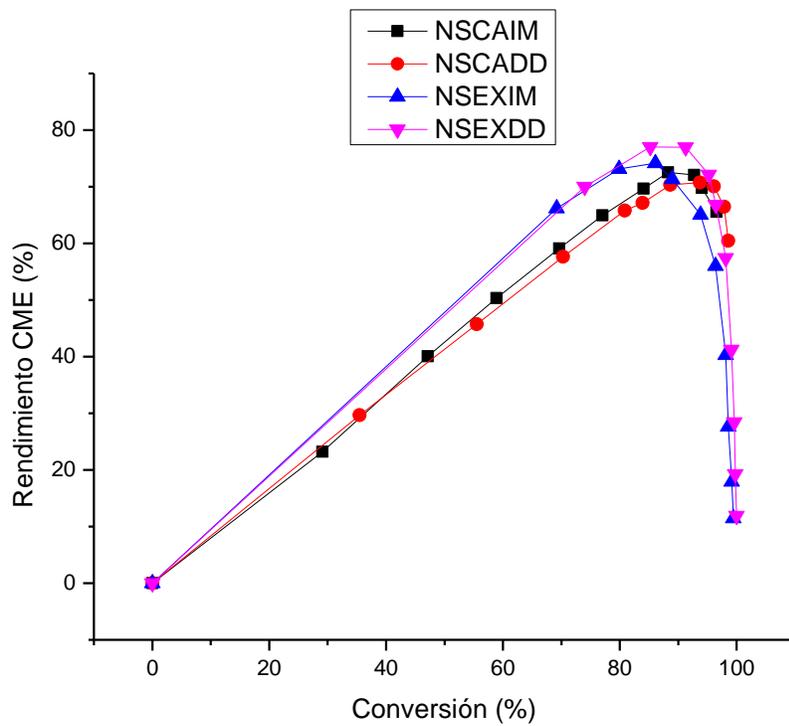


Fig. 56. Perfil de CME en función de la conversión de anisol.

En estas gráficas se observa que la formación de CHA en bajas conversiones de reactivo, se favoreció con los catalizadores de níquel soportados en SBA-15-CA. Sin embargo, una vez superado el 90 % de conversión de anisol, el rendimiento de CHA fue mayor con los catalizadores soportados en SBA-15-EX. Mientras que, la formación del intermediario CME se favoreció en los catalizadores de níquel soportados en SBA-15-EX y que, después del 80 % de conversión de anisol, el compuesto CME es consumido en mayor medida que en los catalizadores soportados en SBA-15-CA.

En estos gráficos, no hay un efecto claro relacionado con el método de preparación en cada soporte utilizado.

Tomando el valor del rendimiento de CHA y CME y obteniendo la relación de estos al 50 % de conversión de anisol, se puede estimar que catalizador fue más selectivo hacia el producto deoxigenado o hidrogenado, respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 8. El valor de CHA/CME más alto se obtuvo con el catalizador NSCADD, mientras que los valores más bajos se obtuvieron con los catalizadores soportados en SBA-15-EX. Esto indica, que el método de doble disolvente si modificó la selectividad hacia CHA cuando se utilizó el soporte SBA-15-CA.

Tabla 8. Selectividad relativa de productos de reacción al 50% de conversión de anisol, en función del rendimiento de cada producto.

	NSCAIM	NSCADD	NSEXIM	NSEXDD
CHA	1.89	3.80	1.36	1.49
CME	42.58	41.36	48.86	47.41
Relación CHA/CME	0.04	0.09	0.03	0.03

La razón de este comportamiento hacia la formación de ciertos productos se debe a las características de la fase activa.

La producción de CHA puede tener una relación directa con la acidez de los catalizadores, ya que en los catalizadores NSEXIM y NSEXDD, que fueron los más ácidos de acuerdo con los resultados de TPD-NH₃, se obtuvo un alto rendimiento de CHA a altas conversiones de anisol, en comparación con los catalizadores

NSCAIM y NSCADD, que poseen una cantidad considerablemente menor de sitios ácidos.

A su vez, el carácter ácido tiene relación con la dispersión de níquel obtenida en los diferentes soportes, más que con el método de preparación. Esto es, que entre mayor sea la dispersión de NiO en los catalizadores, el tamaño de partícula disminuye y, por lo tanto, incrementa el área superficial activa proporcionando mayor acidez al catalizador. Por ello, el catalizador NSEXDD fue el catalizador que presentó una mayor acidez, el tamaño de partícula más pequeño y, además, una interacción metal-soporte de mayor fuerza que cuando se utilizó el soporte SBA-15-CA.

La figura 57 muestra la conversión de anisol en función del tiempo obtenida con cada catalizador. En esta figura, se observa con mayor claridad que el reactivo anisol se consume más rápido con los catalizadores NSEXDD y NSEXIM, y más lentamente con los catalizadores NSCADD y NSCAIM. Cabe mencionar, que el único catalizador que llegó al 100 % de conversión de anisol fue el catalizador NSEXDD.

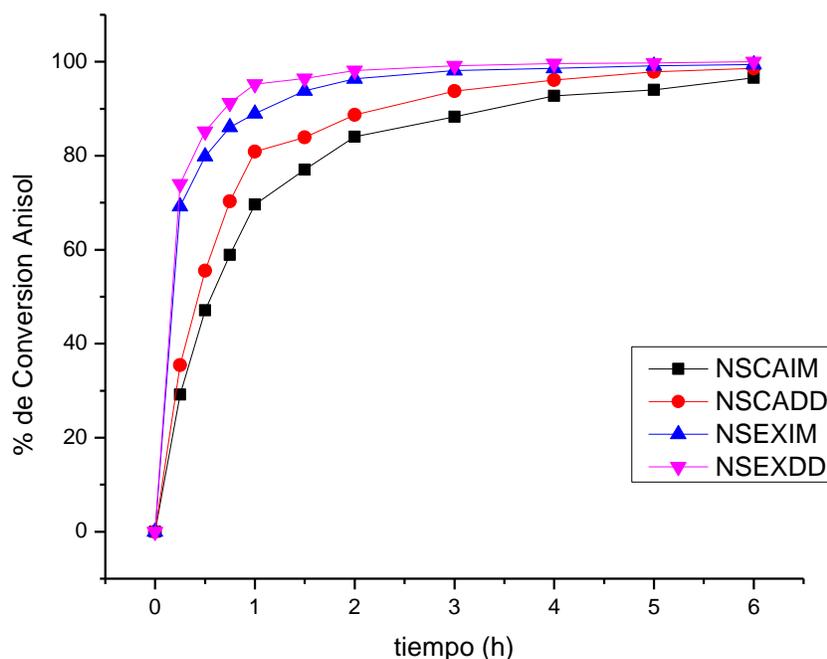


Fig. 57. Conversión de anisol en función del tiempo de reacción.

Es conocido que durante la HDO ocurren reacciones consecutivas y paralelas. Sin embargo, para evaluar la actividad de los catalizadores, se consideró la cinética de pseudo primer orden de acuerdo con los productos principales obtenidos, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción simplificado:



Aplicando las ecuaciones del Anexo 3 se determinaron las constantes de hidrogenación (k_1) y de deoxigenación (k_2). Las constantes se normalizaron por masa del catalizador (m_{cat}) y de níquel (m_{Ni}), además del volumen (V) de mezcla reaccionante. Los resultados de actividad se presentan en la tabla 9.

En esta tabla se observó que el método de incorporación del Ni afecta el proceso de hidrogenación del anisol, siendo el método de doble disolvente el más favorable. El orden de actividad de los catalizadores resultó inverso respecto al tamaño de partícula determinado en los mismos, de manera que el tamaño de partícula de Ni en los catalizadores tuvo un efecto en su actividad, en el cual un menor tamaño de partícula de Ni resultó en una mayor actividad.

También se observó que el método de extracción del tensoactivo del soporte SBA-15, tiene un efecto importante en las dos etapas de reacción, tanto en la hidrogenación como en la deoxigenación del anisol, ambas favoreciéndose con el método de extracción del tensoactivo (mezcla HCl-etanol).

Con estos valores, se determinó que el catalizador más activo fue el catalizador NSEXDD, presentando el siguiente orden de actividad: NSEXDD > NSEXIM > NSCADD > NSCAIM.

Tabla 9. Actividad de los catalizadores Ni/SBA-15 en la hidroxigenación de anisol a 280 °C.

Catalizador	Conversión de anisol (%)		Constantes de rapidez de pseudo-primer orden				Tamaño promedio de partículas de Ni (nm)
	1 h	6 h	k_1 (h^{-1})	k_{1N} ($L \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni-TOT}^{-1}$)	k_2 (h^{-1})	k_{2N} ($L \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni-TOT}^{-1}$)	
NSCAIM	69.6	96.6	1.31	6.82	0.10	0.52	16.6
NSCADD	78.0	98.6	1.68	9.03	0.12	0.65	9.1
NSEXIM	89.0	99.4	4.24	21.9	0.35	1.80	3.1
NSEXDD	95.3	100	5.05	26.3	0.33	1.72	1.2

Por lo tanto, se atribuyó que el soporte SBA-15-EX presentó las características que propiciaron una mayor dispersión de níquel y, en consecuencia, un menor tamaño de partícula. A su vez, que el método de preparación de doble disolvente influyó en la obtención de menores tamaños de partícula que en el caso de la impregnación incipiente húmeda, esto en ambos soportes de estudio.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo, se lograron sintetizar cuatro catalizadores de Ni/SBA-15, donde se modificaron dos variables: el método de impregnación del metal y el método de remoción del tensoactivo del soporte. Los cuatro catalizadores resultaron ser activos en la reacción de hidroxigenación de anisol.

De acuerdo con las caracterizaciones realizadas, se comprobó que ambos soportes, SBA-15-CA y SBA-15-EX, poseyeron la estructura mesopososa con un arreglo de poros hexagonal, característico de este material. El soporte SBA-15-EX presentó una mayor acidez en comparación con el soporte SBA-15-CA, debido a que el método de extracción del tensoactivo ayudó a conservar una mayor cantidad de grupos -OH. Esto permitió obtener una mayor dispersión de níquel en los catalizadores, además de un menor tamaño de partícula promedio, y por ende, una mayor actividad catalítica.

El método de impregnación incipiente húmeda usado con el soporte SBA-15 calcinado presentó tamaños de partícula relativamente grandes. Sin embargo, se observó que, al cambiar las características del soporte, por este mismo método el tamaño de partícula de níquel disminuyó indicando una mayor interacción metal-soporte.

Esta misma tendencia se observó con los catalizadores preparados por doble disolvente, a diferencia que los tamaños de partícula obtenidos fueron menores. Así, el tamaño de partícula de Ni en los catalizadores también tuvo un efecto en la actividad catalítica, donde a menor tamaño de partícula de níquel, mayor fue la proporción de sitios activos y los procesos de hidrogenación y deoxigenación se favorecieron, resultando en una mayor formación de ciclohexano.

Se observó que el método de remoción del tensoactivo fue la variable que más afectó las características de los catalizadores Ni/SBA-15, en contraste con el método de incorporación de la fase activa.

8. REFERENCIAS

- [1] Haji S., Malinger K. A., Suib S. L., Erkey C., Chapter 5 - *Fuels and fuel processing*, in: Fuel Cell Technol., 2006: pp. 165–211.
- [2] Salinas Callejas E., Gasca-Quezada V., *Los biocombustibles*, “El Cotidiano” No. 157 (2009) pp.75-82
- [3] Álvarez Maciel C., *Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional*, No. 359, 2009, pp. 63-85
- [4] Ganduglia F., *Manual de biocombustibles*, Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural de america latina y el caribe, 2009. pp. 75
- [5] Rodolfi L., Zittelli G. C., Bassi N., *Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor*, Biotechnol. Bioeng., 2009, pp. 100-112.
- [6] Ochoa C., Y. Yang, P. Pizarro, V. De La Peña, J. Coronado, D. Serrano, *Catal. Today*. 210 (2013) 81–88.

- [7] Pinto A. C., Guarieiro L. L. N., Rezende M. J. C., Ribeiro N. M., Torres E. A., Lopes W.A., Pereira P.A. de P., Andrade J.B.. *Biodiesel: An Overview*. J. Braz. Chem. Soc. 16 (2005) 1313-1330.
- [8] Dubé M.A., A.Y. Tremblay, J. Liu. *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresource Techn. 98 (2007) 639-647.
- [9] Fangrui M. A., Milford. A. H., *Biodiesel production: a review*. Bioresource Techn. 70 (1999) 1-15.
- [10] García Bustamante C. A., Masera Cerutti O., *Estado del arte de la bioenergía en México*. Imagia comunicación, México, 2016. pp. 10-52
- [11] Can L., Yan L., *Bridging heterogeneous and homogeneous catalysis*. Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, Singapore, 2014, pp. 89-90
- [12] Hill Charles G. JR., *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor desing*. John Wiley & Sons, USA, 1977, pp. 167
- [13] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, Second edition, Vol. 1, Germany, 2008, pp. 1, 37.
- [14] Missen R. W., Mims C. A., Saville B. A., *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. John Wiley & Sons, USA, 1999. pp. 176-182.
- [15] Smith J. M., *Ingeniería de la cinética química*, McGraw-Hill, México, 1991. Pp. 351-414.
- [16] Carballo Suárez L., *Introducción a la catálisis heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Colombia, 2002. pp. 5.
- [17] Zhao D., Wan Y., W. Zhou, *Ordered mesoporous materials*, Wiley-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, Singapore, 2013, pp.31, 39, 161-166.
- [18] Droguetti E. S., *Elementos de catálisis heterogénea*, Chile, 1983. pp. 37-40
- [19] Zhong H., Wang X., *Hydrodeoxygenation of model compound and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading*, Department of chemical, biological and pharmaceutical engineering, USA, 2013. pp. 28-34
- [20] Chang H. K., Sung H. P., Jong-Ki J., Dong J. S., Kwang-Eun J., Young-Kwon P., *Upgrading of biofuels by the catalytic deoxygenation of biomass*, Korean J. Chem. Eng., 29, Korea, 2012.

- [21] Graça I., Lopez J. M., Cerqueira H. S., Ribeiro M. F., *Bio-oils upgrading for second generation biofuels*. I&EC research, Brazil, 2012.
- [22] Thuan M. H., *Development of novel bimetallic Nickel-Cobalt catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oil production a Co-feed for a standar refinery unit*, Vietnam, 2015.
- [23] Wang H., Male J., Wang J., *Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds*, ACS Catalysis, USA, 2013.
- [24] Jin S., Xiao Z., Li C., Chen X., Wang L., Xing J., Li W. Liang C., *Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts*, ELSEVIER, Catalysis Today 234, 125-132, 2014.
- [25] Sankaranarayanan T. M., Berenguer A., Ochoa-Hernández C., Moreno I., Jana P., Coronado J. M., Serrano D. P., *Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties*, ELSEVIER, Catalysis Today 243, 163-172, 2015.
- [26] Selvaraj M., Kannan S., *Hydrodeoxygenation of guaiacol over MoO₃-NiO/Mesoporous silicates: Effect of incorporated heteroatom*. Energy&Fuels, ACS Publications, 2014
- [27] Binh M. Q. Phan, Quan L. M. Ha, Nguyen P. Le, Phuong T Ngo, Thu H. Nguyen, Tung T. Dang, Luong H. Nguyen, Duc A. Nguyen, Loc C. Luu, *Influences of various supports, γ -Al₂O₃, CeO₂, and SBA-15 on HDO performance of NiMo Catalyst*. Springer Science+Business Media, USA, 2014
- [28] Sharafadeen G., Tammar H. A., Lee H. V., Abdulazeez Y. A., Putla S., Suresh K. B., Sharifah B. A. H., *Promising Ni/Al-SBA-15 catalyst for hydrodeoxygenation of dibenzofuran into fuel grade hydrocarbons: synergetic effect of Ni and Al-SBA-15 support*. RSC Adv. 2016, 6.
- [29] Regalbuto J., *Catalyst preparation science and engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2007. pp. 341-370.
- [30] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka J. F., Stucky G. D., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly*

- ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120.
- [31] Vargas H., Morales J. C., Bokhimi X., Klimova T. E., *Effect of the preparation method on the hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalyst: Comparison of EDTA complexation and DPU*, ELSEVIER, Catalysis Today 305, 133-142, 2017.
- [32] Scheffer B., Heijeinga J. J., Moulijn J. A., *An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of nickel oxide/alumina and nickel-oxide-tungsten trioxide/alumina catalysts*. J. Phys. Chem. 91 (1987), 4752-4759.
- [33] Robert L. A., *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 1995, pp. 164.
- [34] CUSAT, department of applied chemistry, *Mesoporous SBA-15: Introduction and literature survey*.
http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/6223/6/06_chapter%201.pdf
- [35] Carberry J. J., *Chemical and catalytic reaction engineering*. McGraw-Hill, USA, 2001, pp. 357-402
- [36] Blanco J., Linarte R., *Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales*, editorial Trillas, México, 1976. pp. 80-97.
- [37] Munik P., E. de Jongh P., P. de Jong K., *Recent developments in the synthesis of supported catalyst*, ACS AuthorChoice, The Netherlands, 2015.
- [38] Ross R. H. J., *Heterogeneous catalysis fundamentals and aplicaciones*, ELSEVIER, Spain, 2011. pp. 47-60.
- [39] Imelik B., Jaques C. V., *Catalyst characterization, physical techniques for solid materials*, Springer Science+Business Media, USA, 1993, 445-453, 509-550.
- [40] Che M., Jaques C. V., *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Federal Republic of Germany, 2012. pp. 611-700.

- [41] De Santiago Buey C., *La fisisorción de nitrógeno, fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. CEDEX, 2012. pp. 3-29.
- [42] Kortüm G., Braun W., Herzog G., *Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy*. Angewandte Chemie International Edition, V. 2 No. 7, pages 333-404, Germany, 1963.
- [43] Weckhuysen M. B., Schoonheydt A. R., *Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts*. ELSEVIER, Catalysis Today 49, 441-451, 1999.
- [44] Delannay F., *Characterization of heterogeneous catalysts*. Marcel Dekker, USA, 1984, pp. 127-151.
- [45] Fakultät für Physik und geowissenschaften, *Characterization of pore size distribution in porous silion by NMR cryoporosimetry and adsorption methods*, Colloid Journal, 2008, Vol. 70, No. 4, pp. 507-514.
- [46] Min B. K., Santra A. K., *Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study*. ELSEVIER, Catalysis Today 85 (2003), 113-124.
- [47] Aspiazu Méndez A. *Estado del arte en la tecnología de pirólisis rápida para la producción de biocombustibles*. 2013. pp. 12, 21.
- [48] Zhang X., Zhang Q., Wang T., Ma L., Yu Y., Chen L., *Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts*. ELSEVIER, Bioresource Technology 134 (2013) 73-80.
- [49] International union of pure and applied chemistry, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure & appl. Cham., vol 54, No. 11, pp. 2201-2218. Great Britain. 1982.
- [50] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., Surface area and pore texture of catalysts, ELSEVIER, Catalysis Today 41(1998) 207-219.
- [51] Lizama L. Y., Klimova T. E., *SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS*, J. Mater Sci 44(2009) 6617-6628.

- [52] Erdem S., Erdem B., Öksüzoglu R. M., *Effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of N/SBA-15 nanocomposite*, J. Porous Mater 22 (2015) 689-698.

9. ANEXOS

ANEXO 1. MÉTODO BJH

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. Todos ellos asumen las siguientes premisas:

- Los poros son rígidos y de morfología regular.
- El menisco de formado es hemisférico, con un ángulo de contacto igual a cero.
- No existe microporosidad.
- La ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas.

De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH (Barret, Joyner y Halenda) es el más ampliamente aceptado [41]. El método considera que:

- Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.
- Generalmente, la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:
 1. La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin.
 2. El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros, que previamente han sido vaciados del condensado capilar.
- Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

El método BJH para calcular la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno puede ser representada por la siguiente formula [45]:

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos\theta}{R_g T \ln(p/p_0)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

a	radio de poro.
δ	espesor de las capas adsorbidas.
σ	tensión superficial.
V_1	volumen molar del líquido condensado.
θ	ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.
R_g	Constante universal de los gases.
T	Temperatura
p	presión de vapor en el poro.
p_0	presión de vapor normal.

El espesor δ depende de p/p_0 . Para determinarlo se puede utilizar la siguiente ecuación de Halsey:

$$\delta(\text{Å}) = 3.54 \left(\frac{5}{\ln(p_0/p)} \right)^{1/3} \quad (\text{Ec. 11})$$

Finalmente el diámetro de poro se calcula con la ecuación:

$$D_p = 2a \quad (\text{Ec. 12})$$

Al graficar los datos de $dV/d\text{Log}$ en función del diámetro (D), se obtiene la distribución de tamaño de poros.

ANEXO 2. 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: Ni O
 Empirical Formula: Ni O Weight %: Ni78.58 O21.42 Atomic %: Ni50.00 O50.00 ANX: AX
 Compound Name: Nickel Oxide Mineral Name: Bunsenite

Radiation: CuKα λ: 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: 72.93Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 18.23]
 Density [Dcalc: 6.803g/cm³ Dstruc: 6.8g/cm³] 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 α: 90.00° XtlCell β: 90.00°
 XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 72.93Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [arb: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell α: 60.00°
 RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 18.23Å³]

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: Na Cl Prototype Structure (Alpha Order): Cl Na

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: LFP.
Structure		*X-ray determination of electron-density distributions in oxides, Mg O, Mn O, Co O, and Ni O, 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: Ni O. 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 Kα 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
37.2449	2.412170	869	1	1	1		79.3846	1.208080	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		108.9566	0.958489	53	3	3	1								
75.3923	1.259710	170	3	1	1		111.0774	0.934229	124	4	2	0								

ANEXO 3. CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Para una cinética de pseudo-primero orden en una reacción consecutiva, las constantes k_1 y k_2 se determinan con las ecuaciones 13 y 14. Mediante un ajuste no lineal realizado en el software OriginLab 8.5, se obtuvieron los valores de las constantes, donde con los gráficos del ajuste se observó que el modelo propuesto coincide con los datos experimentales.



$$C_{AN} = C_{AN_0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$C_{CME} = \frac{C_{AN_0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (\text{Ec. 14})$$

