



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

**DESEMPEÑO CATALÍTICO DE Ni/SBA-15 Y Ni/Al-SBA-15 EN REACCIONES
MODELO DE HIDROGENACIÓN E HIDRODESOXIGENACIÓN**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. I. HAYDEE VARGAS VILLAGRÁN

TUTOR PRINCIPAL

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FACULTAD DE QUÍMICA – UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. DORA A. SOLÍS CASADOS, CCIQS UAEM-UNAM

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA, FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 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:	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Secretario:	Dr. Pedro Roquero Tejeda
1 ^{er} Suplente:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez
2 ^{do} Suplente:	Dra. Elizabeth Chavira Martínez
3 ^{er} Suplente:	Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

El presente trabajo de doctorado se realizó bajo la tutoría de la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva en el Laboratorio de Nanocatálisis 222-E de la Facultad de Química, UNAM. Enero 2015 – Abril 2019.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Tatiana E. Klimova

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las instituciones que participaron y apoyaron el desarrollo de este proyecto:

- Facultad de Química-UNAM por los servicios prestados durante el posgrado
- Posgrado de Ingeniería por las atenciones y apoyo para la difusión del proyecto doctoral
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para estudios de posgrado clave CVU421070
- CONACyT por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo a través del proyecto CB-220175
- DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto PAPIIT IN-115218 para la realización de este trabajo y por la beca de *Doctorado/obtención de grado* otorgada

A mi tutora, Dra. Tatiana Klimova, le agradezco por recibirme en su grupo de trabajo y brindarme las herramientas y comentarios necesarios para el desarrollo de este proyecto.

A mi comité tutorial, por la constante retroalimentación, correcciones y sugerencias para mejorar este trabajo, agradezco su atenta evaluación y tiempo, Dra. Dora A. Solís y Dr. Rafael Herrera.

A mis sinodales, por la revisión y propuestas realizadas, agradezco al Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez y la Dra. Elizabeth Chavira Martínez.

Agradezco la asistencia técnica de:

- Antonio Morales (IF-UNAM) por las mediciones de Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos
- Antonio Gómez (IF-UNAM) por los análisis de Quimisorción de O₂
- Cecilia Salcedo (USAII-Fac. de Química, UNAM) por las mediciones de Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Altos
- Gerardo González (U. de Guanajuato) por la obtención de espectros de Resonancia Magnética Nuclear
- Iván Puente (USAII-Fac. de Química, UNAM) por la caracterización de muestras por Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión
- José Escobar (IMP) por las mediciones de acidez mediante Espectroscopía Infrarroja de piridina adsorbida
- Ricardo Flores (I. de Química-UNAM) por su apoyo con el análisis cinético

A mi familia y amigos, por su compañía y motivación continua en todo momento, por las alegrías e infortunios sorteados, por su apoyo y cariño, **¡Gracias!**

RESUMEN

La producción de biocombustibles de primera generación (biodiesel y bioetanol) está creciendo en los últimos años en el mundo, pero aún no es suficiente para satisfacer la demanda actual de combustibles destinados al sector transporte. El principal punto de controversia para su explotación es el uso de tierra de cultivos para alimentación de los cuales se obtiene la materia prima. Por ello, un área de investigación se ha enfocado al tratamiento de biomasa con la que se puede obtener "combustible renovable" a través de un proceso de pirólisis integrado a una unidad de mejora con hidrotreatmento catalítico.

El bioaceite pirolizado presenta características indeseables para su uso como biocombustible debido principalmente a la presencia de compuestos con oxígeno. En el hidrotreatmento se busca la disminución o eliminación de oxígeno a través de mecanismos de hidrogenación e hidrogenólisis en un proceso denominado hidrodeseoxigenación (HDO), en el que se utilizan altas temperaturas y presiones de hidrógeno, asistido por catalizadores sólidos capaces de activar hidrógeno y disminuyendo la energía de activación en la obtención de compuestos desoxigenados.

En este trabajo, se investigó el uso de catalizadores monometálicos de níquel soportados en un material mesoestructurado de alta área superficial, SBA-15, como una alternativa a los catalizadores de metales nobles que se usan comúnmente para hidrogenación y también para hidrodeseoxigenación tanto de compuestos modelo como de bioaceite. El estudio se dividió en dos secciones, en las cuales se determinó el efecto de la carga metálica y el método de preparación, además del efecto de aluminio en el soporte en dos diferentes contenidos (Si/Al=70 y 50), evaluándolos en la hidrogenación de naftaleno y la hidrodeseoxigenación de anisol.

En el primer caso, se compararon tres métodos de preparación: impregnación incipiente húmeda (IM), impregnación de complejo Ni:EDTA (ED) y depósito precipitación con urea (DP) en dos contenidos metálicos: 4 y 10 % en peso de níquel, en catalizadores Ni/SBA-15. Se encontró que la dispersión de partículas de níquel mejoró con los métodos ED y DP y, por lo tanto, presentaron mayor actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno, obteniendo diferencias en las relaciones de isomerización de decalinas con estas metodologías. Mientras que, en la HDO, los catalizadores con fase activa dispersa favorecieron la hidrogenación del anillo aromático de anisol con posterior desmetanación con que se obtuvieron los compuestos desoxigenados.

En la segunda sección se evaluaron dos relaciones Si/Al (70 y 50) en el soporte Al-SBA-15, con los que se generaron sitios ácidos de Brønsted. Se encontró que la presencia de estos sitios inhibió la hidrogenación del intermediario tetralina por lo que solo se hidrogenó naftaleno. En la HDO de anisol, se observó sinergia en los catalizadores Ni/Al-SBA-15 entre los sitios para hidrogenación e hidrogenólisis. En ambos casos, la actividad incrementó conforme al contenido de aluminio.

Destacando el uso de catalizadores Ni/SBA-15 con bajos contenidos de níquel que, preparados con el método ED, favorecen los mecanismos de hidrogenación de aromáticos y que, al utilizar el soporte modificado con aluminio (Si/Al=50) se favorecen los mecanismos de activación de oxígeno e hidrogenólisis del enlace $C_{ALIFATICO}-O$ de anisol, produciendo compuestos desoxigenados y saturados.

ABSTRACT

The production of first-generation biofuels' (biodiesel and bioethanol) is growing in recent years worldwide. However, it's not enough to satisfy the current demand for the transport fuels. The controversy point for its exploitation is the use of land of crops for food, from which fuel raw materials are obtained. To overcome this, a research area has been devoted to the biomass treatment in order to obtain "renewable biofuels" through a pyrolysis process with an upgrading unit of catalytic hydrotreatment.

The pyrolyzed bio-oil has some undesirable characteristics to be used as biofuel due to the presence of oxygenated compounds. Therefore, the decrease or elimination of oxygen atoms is primordial in the hydrotreatment through hydrogenation or hydrogenolysis mechanisms in a process called hydrodeoxygenation (HDO), using high temperatures and hydrogen pressures assisted by solid catalysts able to activate hydrogen and diminishing the activation energy in order to obtain deoxygenated products.

In this work, the use of monometallic nickel catalysts supported on a mesostructured high surface area material, SBA-15, was investigated as an alternative for noble metal catalysts usually used for hydrogenation or hydrodeoxygenation reactions of model compounds or even bio-oils. The study was divided in two sections, on one hand the effect of nickel loading and preparation method was determined; on the other hand, the effect of aluminum content in the support at two different ratios ($Si/Al=70$ and 50) was determined, both in the hydrogenation of naphthalene and the hydrodeoxygenation of anisole.

In the first case, three preparation methods and two metal loadings were compared for the Ni/SBA-15 catalysts: incipient wetness impregnation (IM), impregnation of a Ni:EDTA complex (ED) and deposition-precipitation with urea (DP) at 4 and 10 wt. % of Ni. It was found that dispersion of nickel particles was improved with ED and DP methods, and therefore the catalytic activity was higher in the hydrogenation of naphthalene, showing differences in decalins isomerization ratio between these methods. Whereas the catalysts with high active phase dispersion favored the anisole's aromatic ring hydrogenation with further demethanation in order to obtain the deoxygenated products.

In the second part, two ratios of Si/Al were evaluated in the modified Al-SBA-15 support in which Brønsted acid sites were generated. It was found that presence of these sites inhibited the hydrogenation of intermediate tetralin and only hydrogenation of naphthalene was observed. While in the HDO of anisole, a synergy between hydrogenation and hydrogenolysis acid sites was observed for the Ni/Al-SBA-15 catalysts. In both reactions, the activity of catalysts increased with the increase of aluminum content.

This work highlights the use of Ni/SBA-15 catalysts with low nickel metal loadings that, prepared by ED method, favors the hydrogenation mechanism of aromatics and, that using Al-SBA-15 (preferably Si/Al=50) favors the activation of oxygen and further hydrogenolysis of $C_{ALIPHATIC}-O$ bond in anisole molecule producing the deoxygenated and saturated products.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Hidrogenación e hidrodeshidrogenación de compuestos aromáticos y O-aromáticos.....	6
2.2. Catalizadores de hidrogenación (HID) e hidrodeshidrogenación (HDO).....	8
2.3. Características de las reacciones.....	9
2.3.1. Hidrogenación de naftaleno.....	9
2.3.2. Hidrodeshidrogenación de anisol.....	12
2.4. Rol del soporte en catalizadores de HDO.....	17
2.4.1. SBA-15.....	22
2.5. Métodos de preparación de catalizadores.....	26
2.6. Catalizadores Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15 para HID e HDO.....	31
2.7. Fundamento.....	33
3. Objetivos	34
4. Desarrollo experimental	35
4.1. Síntesis de soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Si/Al = 70 y 50).....	35
4.2. Preparación de Serie 1 de catalizadores: Ni/SBA-15.....	36
4.3. Preparación de Serie 2 de catalizadores: Ni/Al-SBA-15.....	40
4.4. Caracterización de soportes y catalizadores.....	41
4.5. Evaluación catalítica.....	44
5. Efecto de la variación de carga metálica y método de preparación en catalizadores Ni/SBA-15 para las reacciones modelo de HID e HDO	45
5.1. Caracterización de catalizadores de Ni/SBA-15 oxidados.....	45
5.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía (MEB-EDX).....	45
5.1.2. Fisisorción de N ₂	46
5.1.3. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX).....	48
5.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis).....	51
5.1.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	53
5.1.6. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (DATP).....	56
5.2. Caracterización de catalizadores de Ni/SBA-15 reducidos.....	57
5.2.1. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX).....	57
5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR).....	58
5.2.3. Quimisorción de O ₂	60
5.3. Evaluación catalítica.....	61
5.3.1. Hidrogenación de naftaleno.....	61

5.3.2. Hidrodesoxigenación de anisol.....	65
5.4. Discusión de resultados.....	69
6. Efecto de la variación en la relación Si/Al en el soporte para catalizadores Ni/Al-SBA-15 para las reacciones modelo de HID e HDO.....	75
6.1. Caracterización de soportes.....	75
6.1.1. MEB-EDX.....	75
6.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ²⁷ Al (RMN).....	75
6.1.3. Fisisorción de N ₂	76
6.1.4. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX).....	78
6.1.5. METAR.....	79
6.1.6. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (DATP).....	80
6.2. Caracterización de catalizadores de Ni/Al-SBA-15 oxidados.....	81
6.2.1. MEB-EDX.....	81
6.2.2. Fisisorción de N ₂	82
6.2.3. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX).....	84
6.2.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis).....	86
6.2.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	87
6.2.6. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (DATP).....	89
6.2.7. FT-IR de piridina adsorbida.....	90
6.3. Caracterización de catalizadores de Ni/Al-SBA-15 reducidos.....	92
6.3.1. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX).....	92
6.3.2. METAR.....	93
6.3.3. Quimisorción de O ₂	95
6.4. Evaluación catalítica.....	96
6.4.1. Hidrogenación de naftaleno.....	96
6.4.2. Hidrodesoxigenación de anisol.....	98
6.5. Discusión de resultados.....	102
7. Conclusiones.....	107
8. Referencias.....	109
9. Anexos.....	115
1. Ecuaciones.....	115
2. Cálculos para la preparación de catalizadores y soportes con aluminio.....	116
3. Ecuación BET.....	117
4. Modelo BJH.....	118
5. JCPDS.....	119
10. Publicaciones y difusión del proyecto.....	122

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Fig. 1.	Representación de los tres componentes principales en la biomasa lignocelulósica (célula vegetal) [4].....	2
Fig. 2.	Estructura de lignina con unidades propilfenólicas características y, representación del enlace β -O-4 mayoritario en esta estructura [6].....	3
Fig. 3.	Representación esquemática del proceso de pirólisis rápida de biomasa.....	4
Fig. 4.	Estructuras de compuestos aromáticos más representativos para reacciones de hidrogenación.....	7
Fig. 5.	Estructuras de moléculas modelo más utilizadas en la reacción de HDO.....	7
Fig. 6.	Energías de disociación de enlaces C-O y C-C en anisol (rojo) y algunos compuestos derivados (kCal/mol) [21].....	8
Fig. 7.	Esquema de hidrogenación de naftaleno [41].....	10
Fig. 8.	Mecanismos de reacción: A) Langmuir-Hinshelwood: 1) adsorción de molécula reactiva, 2) adsorción de hidrógeno molecular y 3) reacción y desorción de producto. B) Eley-Rideal: 1) Adsorción de reactivo, 2) reacción en la fase gaseosa y desorción de producto. C) Mars-van Krevelen: 1a) Formación de capa metal-reactivo, 1b) reacción y desorción con formación de vacancia.....	10
Fig. 9.	Adsorción π -enlazada de naftaleno (C, átomos rojos, H, átomos verdes) en la superficie de un catalizador.....	11
Fig. 10.	Esquema de hidrodesoxigenación de anisol con catalizadores de níquel. FEN= Fenol, CME= Ciclohexilmetil eter, BEN= Benceno, CHL= Ciclohexanol, CHE= Ciclohexeno, CHA= Ciclohexano y MCP= Metil ciclopentano.....	12
Fig. 11.	Representación de la adsorción de anisol en sílice.....	13
Fig. 12.	Representación de la adsorción de anisol en alúmina con A) formación de especies fenato y B) coordinación de especies fenato en alúmina seguido del anclaje del enlace PhO-CH ₃ y migración del grupo metoxilo [50].....	14
Fig. 13.	Sitios para hidrogenación e hidrogenólisis dependiendo de la adsorción de fenol, en el A) Soporte y B) sitio activo [58].....	15
Fig. 14.	Esquema de reacción de HDO de fenol considerando mecanismo A) por vacancias en catalizadores oxidados y B) con catalizadores de metal reducidos [61].....	16
Fig. 15.	Estructura de vanillin.....	21
Fig. 16.	Interacciones entre las especies inorgánicas y los grupos -OH del surfactante considerando los posibles mecanismos sintéticos en medio ácido, básico o neutro [84].....	23
Fig. 17.	Representación esquemática de los mecanismos de plantilla: A) Autoensamble cooperativo y B) de cristal líquido para los procesos de síntesis de materiales mesoporosos ordenados [86].....	24
Fig. 18.	Representación de los grupos silanol internos y externos en SBA-15.....	25
Fig. 19.	Funcionalización de SBA-15 por a) Injertado químico, b) Condensación y c) Preparación de organosílices mesoporosas periódicas (PMO's) [90].....	25
Fig. 20.	Modelo del reemplazo isomórfico de Si ⁴⁺ por Al ³⁺ propuesto por Charles L. Thomas [91].....	26
Fig. 21.	a) Llenado de poros durante la impregnación capilar con b) subsecuente secado.....	27
Fig. 22.	Ejemplos de cationes intercambiables en a) arcillas y b) zeolitas.....	28
Fig. 23.	Mecanismo de la disolución de sílice en medio básico [107].....	29

Fig. 24. Representación de la fase filosilicato de níquel 1:1.....	29
Fig. 25. Mecanismo de formación de filosilicato de níquel [107].....	30
Fig. 26. Esquema de la síntesis de SBA-15 con surfactante no iónico y TEOS como precursor de sílice.....	35
Fig. 27. Esquema de la síntesis directa de Al-SBA-15 con la mezcla de precursores de aluminio y silicio en solución.....	36
Fig. 28. Catalizadores de níquel impregnados A) seco y B) calcinado.....	37
Fig. 29. Estructuras de a) EDTA en su forma desprotonada y b) en coordinación con un catión M^{2+}	38
Fig. 30. Diagrama de predominio de especies de EDTA en función del pH [122].....	38
Fig. 31. A) Solución de impregnación con el complejo Ni:EDTA y B) catalizador impregnado seco.....	39
Fig. 32. A) Preparación del catalizador por DP con hidrólisis de urea en un reactor de doble pared y B) recuperación del sólido por filtración.....	39
Fig. 33. Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores.....	42
Fig. 34. A) Reactor de vidrio usado para la activación de catalizadores y B) Reactor batch empleado en las reacciones para la evaluación catalítica.....	44
Fig. 35. Determinación del contenido de níquel en la primera serie de catalizadores mediante MEB-EDX.....	45
Fig. 36. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados con A) 4 % y B) 10 % de níquel. Distribución de tamaños de poro de C) adsorción y D) desorción.....	46
Fig. 37. Cristalografía de los mesoporos coordinados hexagonalmente en dos dimensiones. A) Celda unitaria hexagonal definida por los vectores a_1 y a_2 , B) Vista extendida de (A) que contiene el parámetro de red a , tres planos (100), (010) y (110) con sus respectivas distancias interplanares d_h , C) Red recíproca correspondiente definida por a_1^* y a_2^* y los puntos de difracción 100^* , 010^* y 110^* [124].....	48
Fig. 38. Difractogramas de rayos X de polvos en ángulos bajos y altos de la primera serie de catalizadores sintetizados.....	49
Fig. 39. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del (A) soporte SBA-15 y los catalizadores preparados con (B) 4 % y (C) 10 % en peso de níquel.....	51
Fig. 40. Transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico [128].....	51
Fig. 41. Borde de absorción y determinación gráfica de la energía de borde en los catalizadores Ni/SBA-15.....	52
Fig. 42. Perfiles de reducción de los catalizadores calcinados, con 4 % (línea continua) y 10 % en peso (línea punteada) de níquel, preparados por IM (verde), ED (azul) y DP (rojo).....	54
Fig. 43. Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada de la primera serie de catalizadores.....	56
Fig. 44. Difractogramas de rayos X de polvos de catalizadores reducidos de la primera serie.....	58
Fig. 45. Micrografías de transmisión de los catalizadores reducidos con (A) 4 % y (B) 10 % en peso de Ni y su respectivo histograma de tamaño de partícula.....	59
Fig. 46. Pulsos de O_2 sobre la muestra 10NSDP seguidos por espectrometría de masas.....	60
Fig. 47. Conversiones de naftaleno obtenidas con la primera serie de catalizadores en función del tiempo.....	62
Fig. 48. Composición relativa de los productos formados en la HID de naftaleno en función de la conversión..	64
Fig. 49. Conversiones de anisol obtenidas con la primera serie de catalizadores en función del tiempo.....	65
Fig. 50. Composición relativa de los productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión, con los catalizadores Ni/SBA-15. MET:Metanol, MCP: Metil-ciclopentano, BEN: Benceno, CHA: ciclohexano, CHE: Ciclohexeno, M-CHA: Metil-ciclohexano, CME: Metil-ciclohexil-eter, CHL:Ciclohexanol.....	67

Fig. 51. Magnificación de la composición de productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión, con los catalizadores Ni/SBA-15.....	68
Fig. 52. A) Relación de productos saturados sobre tetralina y B) Relación de isomerización <i>trans-</i> sobre <i>cis-</i> decalina en función de la conversión de naftaleno.....	72
Fig. 53. Rendimiento de productos oxigenados y desoxigenados observado con cada catalizador en la HDO de anisol al 80 % de conversión de reactivo.....	73
Fig. 54. Perfil de desoxigenación observado en la HDO de anisol a 280 °C con los catalizadores de A) 4 % y B) 10 % en peso de níquel sobre SBA-15.....	74
Fig. 55. Espectros de resonancia magnética nuclear de ²⁷ Al de los soportes ASX.....	76
Fig. 56. A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los soportes sintetizados y distribución de tamaños de poro de B) adsorción y C) desorción.....	77
Fig. 57. Difractogramas de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos de los soportes sintetizados.....	78
Fig. 58. Micrografías de transmisión de alta resolución de los soportes sintetizados.....	80
Fig. 59. Perfiles de desorción de amoniaco a temperatura programada de los soportes sintetizados.....	81
Fig. 60. Estimación del contenido de níquel en la segunda serie de catalizadores.....	82
Fig. 61. A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de la segunda serie de catalizadores. Distribución de tamaños de poro de B) adsorción y C) desorción.....	83
Fig. 62. Difractogramas de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos de la segunda serie de catalizadores sintetizados.....	84
Fig. 63. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de la segunda serie de catalizadores.....	86
Fig. 64. Borde de absorción y determinación gráfica de la energía de borde en los catalizadores Ni/Al-SBA-15.....	87
Fig. 65. Perfiles de reducción de la segunda serie de catalizadores.....	88
Fig. 66. Perfiles de desorción de amoniaco a temperatura programada de la segunda serie de catalizadores....	90
Fig. 67. Espectros infrarrojos de piridina adsorbida en la superficie de los catalizadores a 100 °C.....	91
Fig. 68. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores activados de la segunda serie.....	92
Fig. 69. Micrografías de transmisión de la segunda serie de catalizadores reducidos con su respectivo histograma de tamaño de partícula.....	94
Fig. 70. Conversión de naftaleno obtenida con la segunda serie de catalizadores en función del tiempo de reacción.....	96
Fig. 71. Composición relativa de los productos formados durante la HID de naftaleno en función de la conversión.....	98
Fig. 72. Conversión de anisol obtenida con la segunda serie de catalizadores en función del tiempo de reacción.....	99
Fig. 73. HDO de anisol con el soporte AS50.....	100
Fig. 74. Composición relativa de los productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión. MET:Metanol, MCP: Metil-ciclopentano, BEN: Benceno, CHA: ciclohexano, CHE: Ciclohexeno, M-CHA: Metil-ciclohexano, CME: Metil-ciclohexil-eter, CHL:Ciclohexanol, O-M-AN: Orto-Metil-Anisol, CP-M-CHA: Ciclopentil-metil-ciclohexano, P-M-FEN: Para-metil-fenol.....	101
Fig. 75. Magnificación de la composición relativa de productos formados con la segunda serie de catalizadores.....	101
Fig. 76. Composición de A) Tetralina y B) Decalinas en la hidrogenación de naftaleno obtenidos con la segunda serie de catalizadores.....	105

Fig. 77.	Perfil de desoxigenación observado en la HDO de anisol a 280 °C con los catalizadores de la segunda serie.....	106
Fig. 78.	Rendimiento de productos oxigenados y desoxigenados observado con cada catalizador de la segunda serie en la HDO de anisol al 80 % de conversión de reactivo.....	106
Tabla 1.	Materias primas utilizadas para la generación de biocombustibles [1].....	2
Tabla 2.	HDO de compuestos fenólicos derivados de lignina con catalizadores de níquel.....	20
Tabla 3.	Nomenclatura asignada para los soportes sintetizados.....	36
Tabla 4.	Rampa utilizada para la calcinación de catalizadores.....	37
Tabla 5.	Nomenclatura de la serie 1 de catalizadores.....	40
Tabla 6.	Nomenclatura de la serie 2 de catalizadores.....	41
Tabla 7.	Propiedades texturales de la primera serie de catalizadores.....	47
Tabla 8.	Parámetros de celda y espesor de pared de SBA-15 y sus catalizadores.....	49
Tabla 9.	Tamaño de cristal de NiO en los catalizadores de la primera serie que presentaron esta fase.....	50
Tabla 10.	Energía de borde de NiO en la primera serie de catalizadores y NiO mássico.....	53
Tabla 11.	Composición química y consumo de hidrógeno de la primera serie de catalizadores.....	55
Tabla 12.	Determinación de sitios ácidos por DATP en la primera serie de catalizadores.....	56
Tabla 13.	Dispersión de níquel determinada por Quimisorción de O ₂ en la primera serie de catalizadores.....	60
Tabla 14.	Actividad de los catalizadores de Ni/SBA-15 en la hidrogenación de naftaleno a 300 °C.....	63
Tabla 15.	Actividad de los catalizadores de Ni/SBA-15 en la hidredesoxigenación de anisol a 280 °C.....	66
Tabla 16.	Composición de aluminio en los soportes ASX determinados por SEM-EDX.....	75
Tabla 17.	Propiedades texturales de los soportes sintetizados.....	78
Tabla 18.	Parámetros de celda y espesor de pared de los soportes sintetizados.....	79
Tabla 19.	Sitios ácidos determinados por TPDA en los soportes sintetizados.....	81
Tabla 20.	Propiedades texturales de la segunda serie de catalizadores y sus soportes.....	83
Tabla 21.	Parámetros de celda y espesor de pared en los catalizadores de la segunda serie.....	85
Tabla 22.	Tamaño de cristal NiO en la segunda serie de catalizadores.....	85
Tabla 23.	Tamaño de cristal NiO en los catalizadores que presentaron esta fase.....	87
Tabla 24.	Composición química y consumo de hidrógeno de los catalizadores preparados.....	89
Tabla 25.	Determinación de sitios ácidos por TPDA en la segunda serie de catalizadores.....	90
Tabla 26.	Determinación de sitios ácidos por IR de piridina adsorbida en la segunda serie de catalizadores a 100 °C.....	91
Tabla 27.	Tamaño de cristal de Ni metálico en la segunda serie de catalizadores.....	93
Tabla 28.	Dispersión de níquel determinada por quimisorción de O ₂ en la segunda serie de catalizadores.....	95
Tabla 29.	Actividad de los catalizadores de Ni/Al-SBA-15 en la hidrogenación de naftaleno a 300 °C.....	97
Tabla 30.	Actividad de los catalizadores de Ni/Al-SBA-15 en la hidredesoxigenación de anisol a 280 °C.....	99

SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

α	Grado de reducción
Al_{Oh}	Aluminio octaédrico
Al_{Td}	Aluminio tetraédrico
AN	Anisol
ASA	Aluminosilicato amorfo
ASX	Soporte Al-SBA-15 con relación X= 70 u 50
BEN	Benceno
BET	Brauner-Emmett-Teller
CHA	Ciclohexano
CHE	Ciclohexeno
CHL	Ciclohexanol
CME	Ciclohexil-metil eter
DATP	Desorción de amoniaco a temperatura programada
DBF	Dibenzofurano
DCH	Diciclohexano
DEC	Decalina
DP	Depósito-Precipitación
Dp_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DP_{des}	Diámetro de poro de desorción
DRX	Difracción de rayos X
ED	Abreviatura para EDTA (Ácido etilendiaminico)
ERD UV-Vis	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis
FEN	Fenol
FWHM	Ancho de pico a la mitad de altura
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidroxigenación
HDS	Hidrodeshulfuración
HID	Hidrogenación
IM	Impregnación
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
M-CHA	Metil ciclohexano
MCM	Mobile Composite of Matter
MCP	Metil-ciclopentano
MEB-EDS	Microscopia electrónica de barrido-Espectrometría de energía dispersiva
MET	Metanol
METAR	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
NF	Naftaleno
O-Aromático	Compuesto aromático con oxígeno
Oh	Octaédrico
PEO	Óxido de polietileno
Pi	Piridina
PIE	Punto isoeléctrico
PPO	Óxido de polipropileno
θ	Ángulo theta
RMN	Resonancia magnética nuclear
RTP	Reducción a temperatura programada
S_{μ}	Área de microporos
SBA	Santa Barbara Amorphous
SBA-15	SBA experimento 15
SBA24	SBA-15 sintetizado durante 24 h
τ	Tamaño de cristal
TCD	Detector de conductividad térmica
Td	Tetraédrico
TEOS	Tetraetoxisilano
TR	Tetralina
V_{μ}	Volumen de microporos
V_p	Volumen de poros
ZSM	Zeolita Socony Mobil

1. Introducción

La emisión de CO₂, la disminución de las reservas de combustibles fósiles y la volatilidad en el precio de los mismos han sido elementos clave en la incursión de los biocombustibles como parte de una estrategia de seguridad energética en diferentes países. Los biocombustibles son combustibles producidos directa o indirectamente de biomasa, representada por el material biológico no fosilizado, particularmente el material vegetal, que puede ser usado como materia prima para combustibles o para la producción química industrial y que, se renueva rápidamente como parte del ciclo del carbono [1].

Dependiendo del tipo de insumos, los biocombustibles se clasifican en tres generaciones:

- Primera generación: se producen a partir de cultivos alimentarios. Específicamente, el bioetanol puede provenir del maíz, caña de azúcar, sorgo dulce y remolacha. El biodiesel se produce a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos como el cártamo, la colza, el girasol y la soya.
- Segunda generación: se derivan de sustancias vegetales no alimentarias. Este tipo de biocombustibles es atractivo, ya que su producción no compite con la producción agroalimentaria y no pone en riesgo la disponibilidad de alimentos para la población.
- Tercera generación: utilizan métodos de producción similar, pero con organismos específicamente diseñados o adaptados (a menudo por medio de técnicas de biotecnología) para mejorar la conversión de biomasa a biocombustible.
- Cuarta generación: utilizan el principio de la generación anterior, utilizando como fuentes de conversión bacterias genéticamente modificadas y dióxido de carbono.

Sin embargo, la producción actual de biocombustibles de primera generación (biodiesel y bioetanol) no es suficiente para satisfacer la demanda, y para utilizar las refinerías existentes es necesario acondicionar tierras de cultivo [2]. Por ello, el uso de biocombustibles de segunda generación ha recibido gran interés para un mayor aprovechamiento de la biomasa sin afectar el sector alimenticio en cuanto al uso de la tierra, pero que, a la vez, requieren diferentes procesos fisicoquímicos para su obtención y aplicación.

Las diferencias en el procesamiento de combustibles de primera y segunda generación estriban, principalmente, en la composición de los azúcares de los insumos con respecto a los azúcares de lignocelulosa presente en la biomasa. Los azúcares en lignocelulosa, en principio, están en menor cantidad y son difíciles de acceder debido al entrecruzamiento de monosacáridos presentes en hemicelulosa y celulosa con las unidades fenólicas de lignina recalcitrante (Fig. 1) [3].

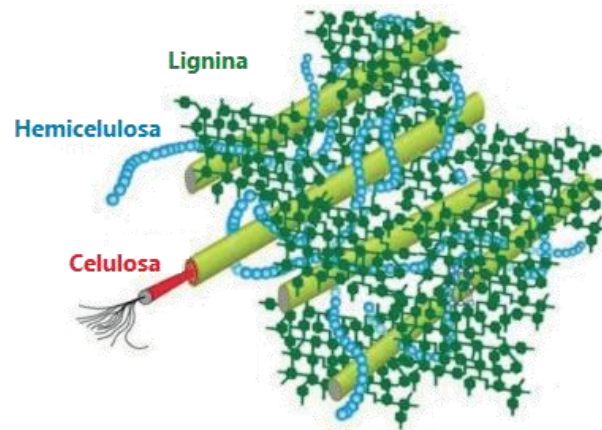


Fig. 1. Representación de los tres componentes principales en la biomasa lignocelulósica (célula vegetal) [4].

La composición de celulosa, hemicelulosa y lignina varía en el intervalo de 40-45, 23-35 y 20-35 %, respectivamente, por peso de biomasa seca [5]. Debido a la estructura compleja que presenta la pared celular vegetal, la lignocelulosa requiere de un pretratamiento para facilitar la digestión enzimática y la catálisis química (Tabla 1).

Tabla 1. Materias primas utilizadas para la generación de biocombustibles [1].

Combustible	Materia prima	Pretratamiento
Bioturbosina	<ul style="list-style-type: none"> • Cultivos oleaginosos: Salicornia, Jatropha, Higuera • Aceites usados • Biomasa lignocelulósica: bagazos diversos 	<ul style="list-style-type: none"> • Extracción de aceites • Hidrólisis – sacarificación – fermentación • Térmico-catalítico o pirólisis • Fermentación
Biogás y biohidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos • Biomasa lignocelulósica: bagazo de agave • Biomasa microalgal • Lodos de purga de plantas de tratamiento de aguas residuales • Vinazas 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrotérmico, enzimático, ácido o alcalino • Oxidación húmeda en presencia de aire • Con líquidos iónicos • Por oxidación avanzada (usando ozono) • Con consorcios microbianos • Purificación de hidrolizados mediante enzimas, evaporación al vacío, carbón activado, resinas de adsorción o neutras
Biocombustibles sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa forestal • Biomasa de industrias forestales • Residuos agrícolas • Residuos Agroindustriales 	<ul style="list-style-type: none"> • Astillado • Peletizado • Briquetado • Pirólisis
Bioetanol y biobutanol	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa lignocelulósica: bagazo de agave, bagazo de caña, rastrojo de maíz 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrotérmicos, fermentación • Sacarificación enzimática

En el pretratamiento, la fracción de lignina es eventualmente separada, representando la única fuente renovable de compuestos con unidades aromáticas, por lo que su utilización para la producción de hidrocarburos y químicos finos resulta atractiva para la sustentabilidad y eficiencia de los procesos en las biorefinerías.

La lignina consiste en unidades propilfenólicas interconectadas mediante enlaces tipo C-O-C (donde el enlace β -O-4 es el más abundante) en los que se distinguen bloques de alcohol cumarílico, coniferílico y sinapílico (Fig. 2). La conversión termoquímica es la herramienta más simple y accesible donde se puede aprovechar la infraestructura de las refinerías para el procesamiento de biomasa; donde resalta el proceso conocido como pirólisis rápida, que consiste en calentar la biomasa a alta temperatura (400-700 °C) en atmósfera inerte. La pirólisis es seguida por el rápido enfriamiento, separación y condensación de un líquido. El tiempo de residencia muy corto de los productos primarios de pirólisis en el reactor (menor de 2 a 3 s) permite maximizar el rendimiento de líquido, al evitar la fragmentación térmica y catalítica subsiguiente de vapores que dan lugar principalmente a productos gaseosos no condensables y también, al impedir la recombinación de productos primarios de pirólisis a precursores de carbón.

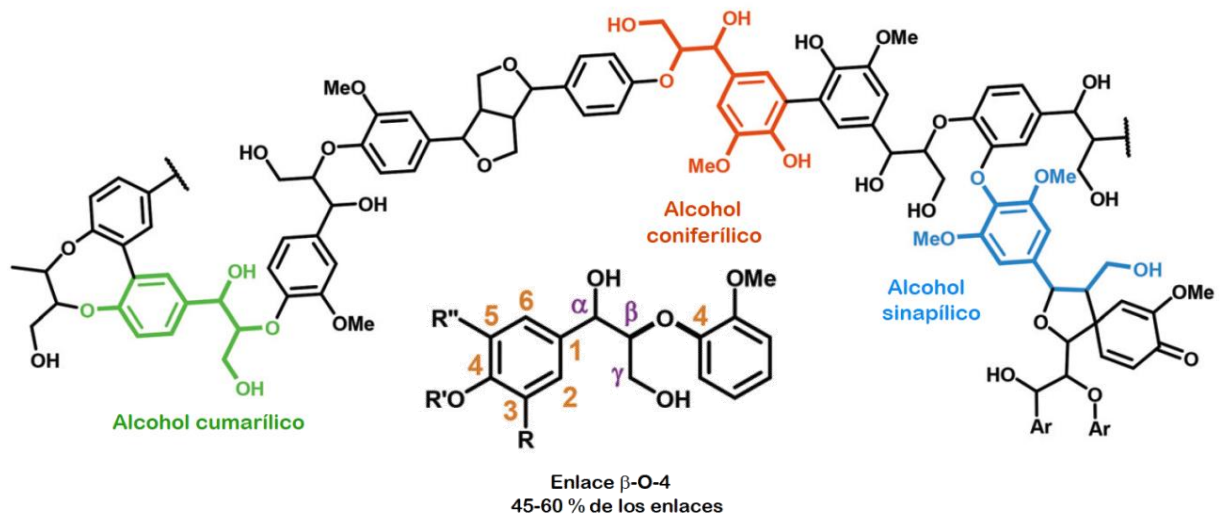


Fig. 2. Estructura de lignina con unidades propilfenólicas características y, representación del enlace β -O-4 mayoritario en esta estructura [6].

El rendimiento de producto líquido se encuentra entre el 75 y 80 % mientras que el resto corresponde a componentes gaseosos (CO , CO_2 y CH_4) y carbono depositado [7,8]. El bioaceite obtenido es viscoso, polar, color café; una mezcla compleja de diferentes compuestos orgánicos con azúcares, compuestos con nitrógeno y una gran cantidad de oligómeros derivados de lignina (20-30 % en peso).

Este bioaceite no puede ser utilizado como combustible ni mezclarse con los combustibles convencionales ya que estos son compuestos hidrofóbicos y el aceite de pirólisis es polar. Además, presenta un alto contenido de compuestos con oxígeno, lo cual disminuye el poder calorífico (16-20 MJ/kg comparado con el crudo de petróleo: 35-40 MJ/kg) y provoca mayor corrosión [9]. Adicionalmente, la viscosidad es suficientemente alta para derivar problemas de manejo y bombeo a bajas temperaturas.

Existen varias aproximaciones para el mejoramiento del bioaceite en la obtención de biocombustible a partir de la pirólisis de biomasa mediante el uso de catalizadores sólidos (Fig. 3) [10]. Los compuestos furánicos derivados de la celulosa surgen de la deshidratación, descarbonilación o descarboxilación catalítica de compuestos ligeros obtenidos a partir de la descomposición de celulosa (ruta R_A). Éstos compuestos posteriormente se desoxigenan, condensan y oligomerizan sobre catalizadores con sitios ácidos produciendo compuestos insaturados y aromáticos (ruta R_B) [11].

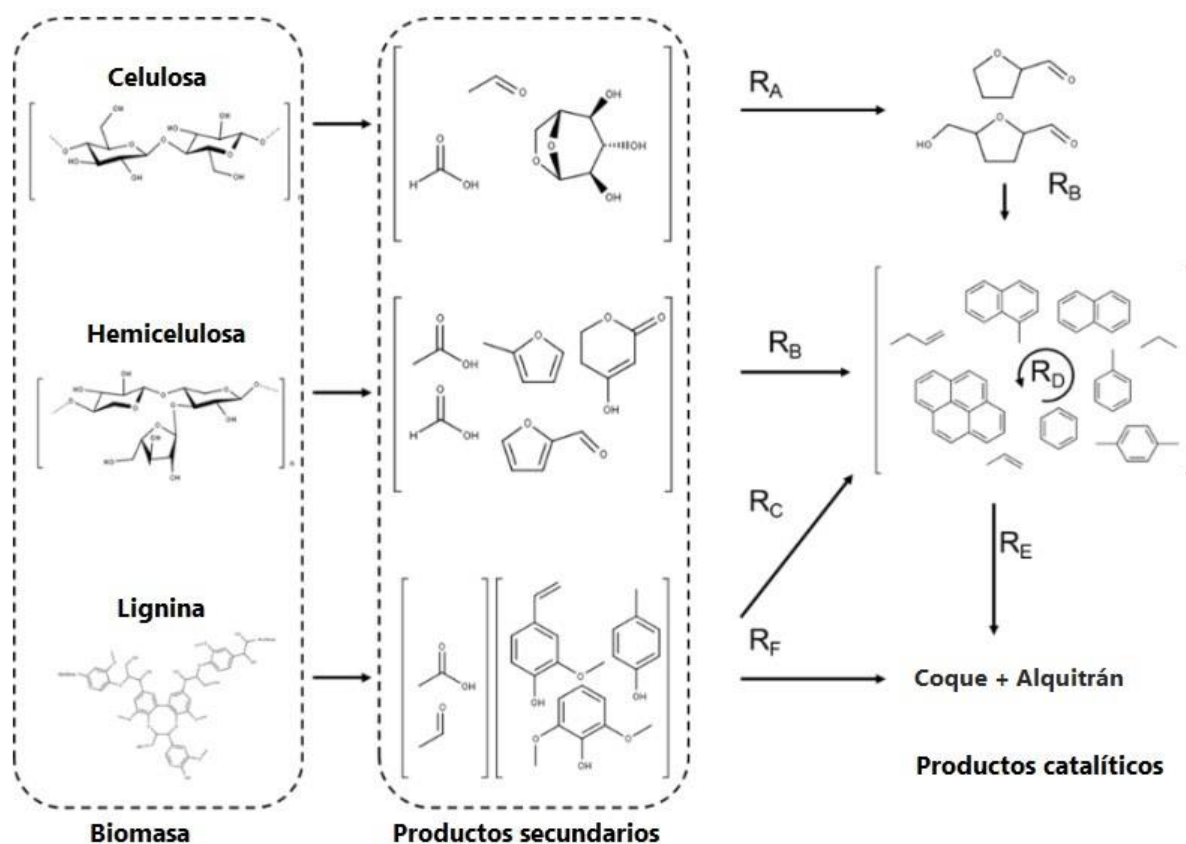


Fig. 3. Representación esquemática del proceso de pirólisis rápida de biomasa.

También, los compuestos fenólicos derivados de la descomposición de lignina contribuyen a la producción de compuestos aromáticos, después de sufrir deshidratación, craqueo, oligomerización e isomerización (ruta R_C).

En presencia de un ambiente deficiente de hidrógeno, los compuestos mono-aromáticos pueden alquilarse y oligomerizar sobre catalizadores ácidos para formar naftaleno e hidrocarburos poliaromáticos (ruta R_D) que posteriormente, pueden polimerizar para formar coque y alquitrán (ruta R_E) [12]. Otra unidad para la mejora en el procesamiento de bioaceite, consiste en el hidropesamiento catalítico en un reactor secundario, en el cual, se promueven las reacciones de hidrogenación y desoxigenación, en un proceso llamado hidrodeseoxigenación (HDO).

Análogo al hidropesamiento catalítico utilizado para remover azufre y nitrógeno (hidrodeseulfuración -HDS- e hidrodese-nitrogenación -HDN-, respectivamente), el hidrotreamiento se ha utilizado también para remover oxígeno de los aceites de pirólisis y lipídicos para la obtención de diésel sintético [13]. Por ello, se han evaluado los catalizadores comerciales de HDS, los cuales producen compuestos aceptables en la hidrodeseoxigenación (HDO) de aceites de pirólisis; sin embargo, estos catalizadores presentan características indeseables para las fuentes de alimentación con altos contenidos de oxígeno, entre estas, una fase activa sulfurada cuyo mecanismo propicia generación y vacancias de azufre en el medio reaccionante. Por ello, estos procesos requieren del desarrollo de nuevos catalizadores diseñados para las propiedades únicas de los sustratos base carbon derivados de la biomasa [14].

En este trabajo, se estudió el uso de catalizadores monometálicos de níquel soportados en SBA-15, un material mesoestructurado de alta área superficial, en reacciones modelo de hidrogenación de aromáticos e hidrodeseoxigenación de anisol, ambas en el importante contexto de una producción de biocombustibles eficiente y sustentable a partir de lignina. El níquel es un metal activo para reacciones de hidrogenación e hidrodeseoxigenación y económicamente más rentable que los metales nobles. Para mejorar el desempeño catalítico de los sistemas Ni/SBA-15 en ambas reacciones, se propuso el estudio del método de preparación de los catalizadores, así como la incorporación de una función ácida en el soporte.

2. Antecedentes

La hidrogenación catalítica e hidrogenólisis son reacciones clave en el mejoramiento y obtención de químicos finos y combustibles sintéticos a partir de biomasa. Generalmente, la hidrogenación se realiza con la finalidad de saturar los enlaces C=C y C=O, mientras que la hidrogenólisis describe una transformación química completa donde un enlace C-C o C-O se rompe por la inserción de átomos de hidrógeno. En esencia, el mejoramiento de biomasa requiere de una cantidad sustancial de hidrógeno [15].

El estudio de la hidrogenación de aromáticos resulta atractivo en el contexto de refinamiento de diésel para incrementar el número de cetano y con ello, la calidad del combustible para motores de autoignición; en el caso de biocombustibles, el estudio de la hidrogenación de aromáticos presenta un objetivo similar, a diferencia que los compuestos aromáticos derivan de la depolimerización de lignina contenida en la biomasa, que, en conjunto con la remoción de oxígeno a través del hidrotratamiento catalítico, permiten mejorar las características del bioaceite para su aplicación. Estos procesos se asisten por un catalizador con el que se pueden disminuir las condiciones de tratamiento y optimizar los tiempos de producción.

Las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis pueden ocurrir con catalizadores homogéneos y heterogéneos; donde estos últimos son preferidos a nivel industrial por la facilidad de recuperación del medio reaccionante. Los catalizadores heterogéneos consisten en sólidos con base en metales (fase activa), ya que son capaces de adsorber disociativamente las moléculas de hidrógeno (necesarias para llevar a cabo los procesos de hidrogenación). La fase activa se soporta en materiales mesoporosos cuyo objetivo en principio, es propiciar su dispersión e incrementar el área catalíticamente activa. Estos metales de acuerdo con su insaturación coordinativa presentan acidez de Lewis y actividad frente al enlace π de hidrocarburos insaturados.

2.1. Hidrogenación e hidroxigenación de compuestos aromáticos y O-aromáticos

La hidrogenación catalítica presenta un panorama amplio puesto que se conocen muchos metales que catalizan con alta actividad y selectividad, la conversión de fuentes de alimentación baratas y abundantes en químicos de alto valor. Dado que los compuestos aromáticos forman parte de los productos principales de la pirólisis rápida de biomasa, la evaluación de potenciales catalizadores de HDO debe estudiarse también en el proceso de hidrogenación [16]. Las reacciones de hidrogenación de aromáticos son exotérmicas, liberando energía entre 63 y 71 kJ/mol de H_2 , donde la constante de equilibrio disminuye con el aumento de temperatura y, por lo tanto, la concentración de aromáticos en equilibrio aumenta.

Para los compuestos aromáticos que contienen más de un anillo, la hidrogenación ocurre en etapas, cada una reversible. La constante de equilibrio normalmente es mayor para la hidrogenación del primer anillo. Sin embargo, dado que la hidrogenación del segundo anillo requiere mayor cantidad de H_2 , la hidrogenación del primer anillo usualmente es termodinámicamente menos favorecida que la hidrogenación del segundo anillo en condiciones típicas de hidrogenación.

El mecanismo de hidrogenación de aromáticos es similar a la hidrogenación de alquenos y alquinos, pero se requieren de condiciones más severas, con presiones de H_2 cercanas a 90 bar y temperaturas entre 200-350 °C. Algunos de los compuestos aromáticos que se han estudiado son benceno, tolueno, naftaleno, bifenilo, fenantreno y pireno (Fig. 4) [17].

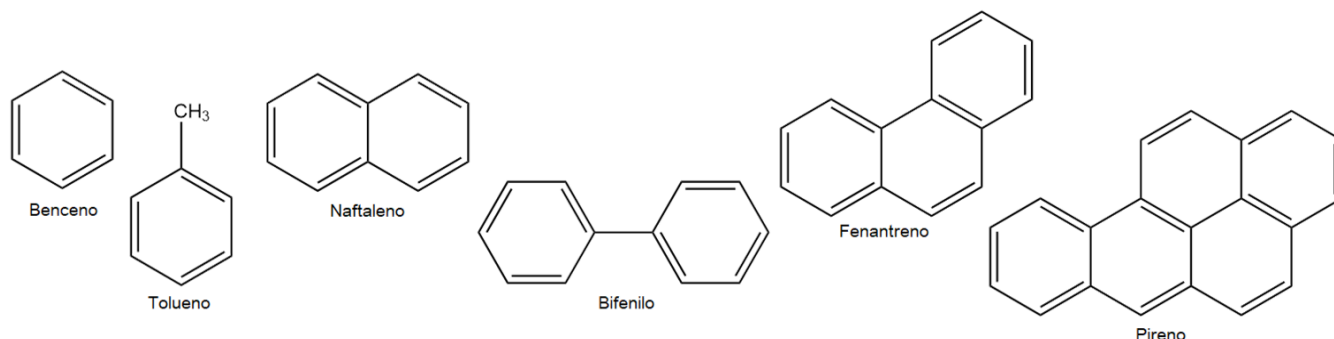


Fig. 4. Estructuras de compuestos aromáticos más representativos para reacciones de hidrogenación.

En el caso de compuestos aromáticos, éstos se adsorben en los centros metálicos por donación de electrones de sus orbitales π llenos hacia los orbitales d vacíos del metal y de la retro-donación de electrones de los orbitales d llenos del metal al orbital de antienlace π^* vacío [18]. En la práctica, la hidrogenación se realiza en reactores catalíticos gas-sólido o multifásicos, dependiendo de la volatilidad de los sustratos, productos y disolventes; por lo cual, el uso eficiente de los catalizadores depende también de aspectos de transferencia de masa intramolécula y difusión. Para una fase líquida, se requieren altas presiones de H_2 ya que es escasamente soluble en la mayoría de los líquidos. La hidrogenación de **naftaleno** es comunmente utilizada como reacción modelo para la evaluación de catalizadores metálicos en compuestos aromáticos.

En el caso de la reacción de hidrodeshidrogenación, muchos artículos de investigación publicados recientemente presentan la hidrodeshidrogenación catalítica de compuestos modelo de lignina para producir químicos de alto valor e hidrocarburos. Particularmente, las moléculas modelo que asemejan las unidades propilfenólicas son las de mayor repercusión como guaiacol y sus derivados: anisol, fenol, o-cresol y catecol (Fig. 5).

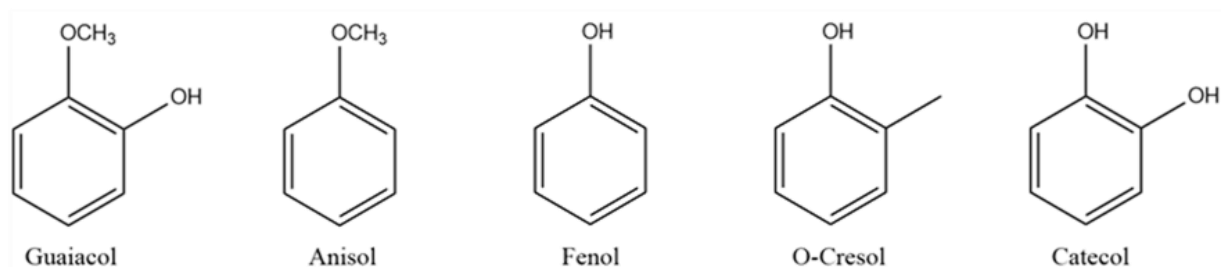


Fig. 5. Estructuras de moléculas modelo más utilizadas en la reacción de HDO.

Durante la hidrodeshidrogenación, el contenido de oxígeno se reduce o elimina de los compuestos aromáticos mediante hidrogenólisis, aumentando la densidad de energía y disminuyendo la viscosidad de los productos. Pueden producirse también reacciones de hidrocrqueo de enlaces C-C, isomerización e hidrólisis [19]. El desempeño de catalizadores para las reacciones de HDO de moléculas modelo se ha estudiado en reactores batch y en reactores continuos de lecho fijo. En el primer caso, la reacción es comparable con el hidroprocesamiento de bioaceites, se lleva a cabo a presiones de H₂ entre 40 y 80 bar, a temperaturas entre 250 y 450 °C con altos tiempos de reacción (1 a 6 h). Mientras que, en el segundo caso, la reacción es comparable a la hidropirólisis, donde las moléculas reaccionan a presiones bajas de H₂, desde atmosférica hasta 40 bar, y con tiempos de contacto muy cortos, del orden de segundos [20]. El **anisol** es uno de los compuestos más estudiados en la evaluación de catalizadores de HDO, puesto que contiene los dos tipos de enlace C-O, alifático y aromático, con energías de disociación que se encuentran en los productos típicos de la pirólisis de lignina (Fig. 6).

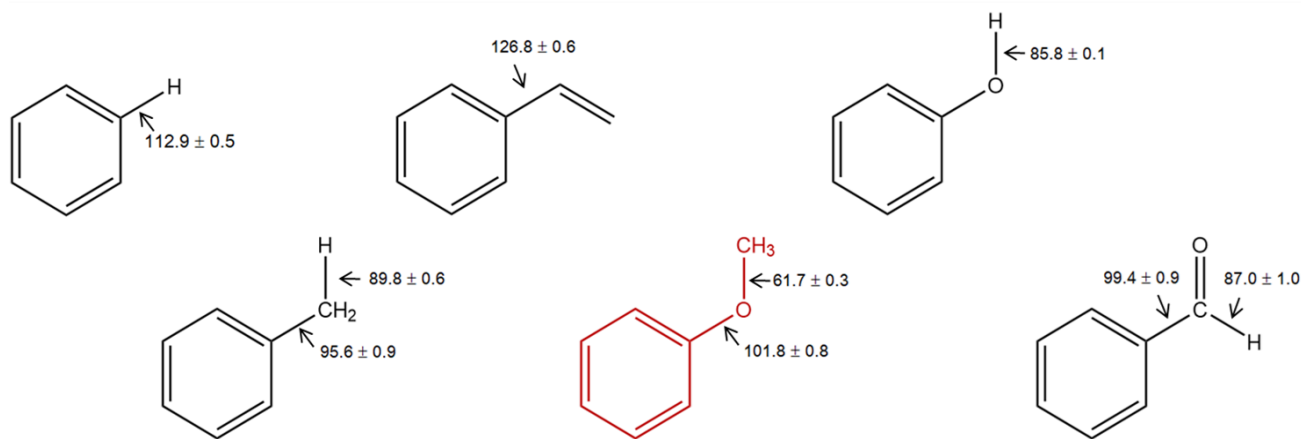


Fig. 6. Energías de disociación de enlaces C-O y C-C en anisol (rojo) y algunos compuestos derivados (kCal/mol) [21].

2.2. Catalizadores de hidrogenación (HID) e hidrodeshidrogenación (HDO)

Como se encuentra publicado en la literatura, los metales nobles más estudiados tanto en la reacción de hidrogenación como de HDO son rodio (Rh), platino (Pt), paladio (Pd) y rutenio (Ru) [22-29], donde éste último ha mostrado alta actividad hacia la desoxigenación de una amplia variedad de compuestos. Si bien los metales nobles han mostrado alta eficiencia en las reacciones de hidrogenación e hidrodeshidrogenación, su uso aún sigue limitado por su elevado costo. Es por ello que se están desarrollando catalizadores con fases activas más económicas con base en metales de transición (Cu, Fe, Ni, Co) [30,31]. Estos metales también son capaces de activar hidrógeno (aunque en menor medida que los metales nobles) de manera que la eficiencia pueda modificarse de acuerdo al método de preparación, soporte y/o promotor utilizado.

Por ejemplo, níquel Raney (que es níquel poroso no soportado obtenido de una aleación níquel-aluminio) y sus variantes, se han utilizado en la hidrogenación de nitrilos, aldehídos y cetonas [32]. Por otro lado, algunos catalizadores de molibdeno y cobalto soportados en alúmina, sílice, titania y zirconia, son combinados con níquel como promotor, los cuales son conocidos como buenos catalizadores para hidrodesulfuración de petróleo para la producción de combustibles limpios para transportación, así como en la desoxigenación de derivados de biomasa [33]. Por su parte, los catalizadores de cobalto exhiben características promisorias para la hidrogenación de aromáticos, aminas, y principalmente para la síntesis Fischer-Tropsch (F-T), que consiste en la producción de hidrocarburos líquidos como gasolina, keroseno, gasoil y lubricantes a partir de gas de síntesis (CO y H_2). El hierro se ha utilizado también para la síntesis F-T soportado en alúmina y sílice, y han sido catalizadores efectivos en la síntesis de amoníaco [34,35]. Mientras que los catalizadores de cobre se han utilizado para la hidrogenación de aldehídos, cetonas, ésteres, alcoholes insaturados, así como la desoxigenación de polioles [36,37].

En un trabajo de compilación publicado en *Catalysts* [38] se detalla que los catalizadores de níquel soportados son atractivos para las reacciones de HDO debido a la habilidad de activar hidrógeno en condiciones de reacción suaves en comparación con el resto de los catalizadores de hidrotratamiento, con buena actividad tanto de hidrogenación como de desoxigenación. Además, se han evaluado en la HDO tanto de moléculas modelo de compuestos O-aromáticos, como de azúcares y lípidos [39,40].

2.3. Características de las reacciones

2.3.1. Hidrogenación de naftaleno

El esquema de hidrogenación (HID) de naftaleno se presenta en la figura 7. Esta reacción corresponde a una reacción consecutiva, donde ocurre la formación de un intermediario como producto parcialmente hidrogenado, tetralina y, finalmente la formación de los productos saturados (hidrogenados) que son isómeros geométricos cis- y trans-decalina. Sin embargo, los modelos mecanísticos y establecimiento de las etapas determinantes dependen en gran medida de las condiciones de reacción así como del diseño del catalizador. Algunas investigaciones sobre la adsorción y desorción de moléculas gaseosas en una superficie catalíticamente activa, de la interacción de estas moléculas entre sí, así como con la superficie misma, han derivado en diferentes mecanismos de reacción (Fig. 8).

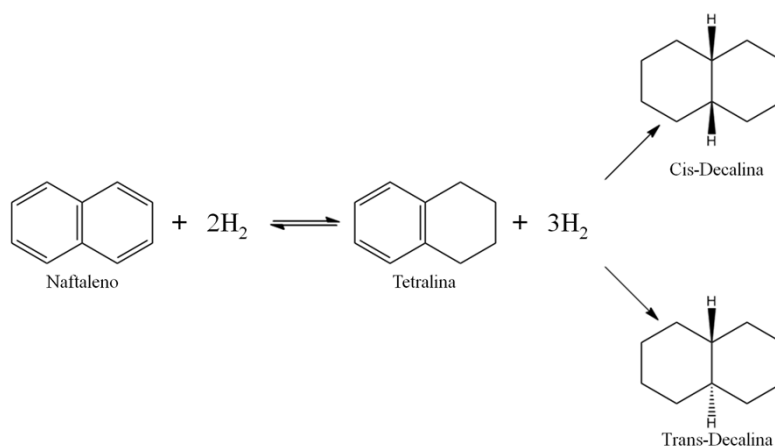


Fig. 7. Esquema de hidrogenación de naftaleno [41].

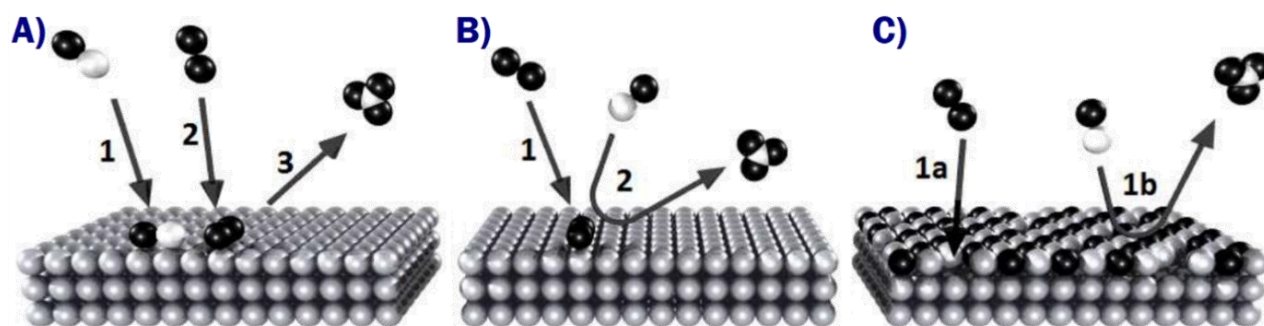


Fig. 8. Mecanismos de reacción: A) Langmuir-Hinshelwood: 1) adsorción de molécula reactiva, 2) adsorción de hidrógeno molecular y 3) reacción y desorción de producto. B) Eley-Rideal: 1) Adsorción de reactivo, 2) reacción en la fase gaseosa y desorción de producto. C) Mars-van Krevelen: 1a) Formación de capa metal-reactivo, 1b) reacción y desorción con formación de vacancia.

El mecanismo **Langmuir-Hinshelwood** se considera el mecanismo catalítico convencional, donde la molécula reactiva e hidrógeno molecular se adsorben en los sitios activos del catalizador para después reaccionar y desorber el producto [42]. En este tipo de mecanismo, la reactividad es mayor cuando la cantidad estequiométrica de reactivo se adsorbe en la superficie y ambos reactivos están dispersos sobre la superficie. Una gran mayoría de reacciones catalíticas siguen este mecanismo.

Por otro lado, en el mecanismo **Eley-Rideal** solo uno de los reactivos se adsorbe en la superficie y después, el segundo reactivo reacciona con las especies adsorbidas directamente de la fase gaseosa, seguido por la desorción del producto. Una mayor cobertura de especies adsorbidas, así como altas presiones de gas producen altas velocidades de reacción. Por ejemplo, la hidrogenación de CO₂ durante la síntesis de formiato de metilo [43] sigue este mecanismo.

Finalmente, el mecanismo **Mars-van Krevelen** considera que la superficie misma es una parte activa en la reacción, donde uno de los reactivos forma un enlace con la superficie catalítica formando una capa delgada metal-reactivo. Este mecanismo se ha observado con algunos óxidos, carburos y sulfuros metálicos. Luego, la segunda molécula reacciona directamente de la fase gaseosa con el reactivo enlazado a la superficie y cuando el producto se desorbe, se genera una vacancia permitiendo que el ciclo se repita. La oxidación de CO sobre platino en altas presiones de oxígeno sigue este mecanismo [44].

El trabajo publicado por P. Rautanen y colaboradores [45] con base en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood, detalla que la hidrogenación de naftaleno y de su intermediario tetralina (con catalizadores de níquel), ocurren a través de diferentes mecanismos o bien, la adsorción de estas moléculas en el catalizador es distinta y por lo tanto, requieren de diferentes cantidades de sitios activos. En general se asume que, hidrógeno y los compuestos aromáticos se adsorben simultáneamente en diferentes sitios activos, donde hidrógeno se adsorbe disociativamente. En este aspecto, se han propuesto tres modos de adsorción de naftaleno, asumiendo que naftaleno (NF) y tetralina (TR) se adsorben a través de un estado de transición π/σ , donde las formas π -enlazadas son asociativas y se adsorben horizontalmente a la superficie del catalizador (siendo activas para hidrogenación), mientras que, las formas σ -enlazadas son disociativas y permiten el anclaje de un átomo de hidrógeno del anillo aromático y se adsorben verticalmente (sin actividad para hidrogenación).

Algunas energías de adsorción de naftaleno en materiales de sílice reportadas sugieren que la adsorción de naftaleno es plana (Fig. 9) [46]. Sin embargo, una línea de investigación en catalizadores de hidrogenación de naftaleno ha turnado hacia los efectos de tamaño de partícula [47].

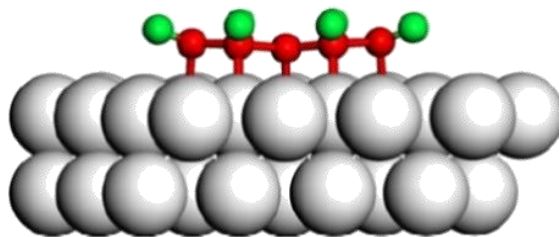


Fig. 9. Adsorción π -enlazada de naftaleno (C, átomos rojos, H, átomos verdes) en la superficie de un catalizador.

La adsorción de tetralina entonces debe ser del modo π para producir decalina a través de la formación de un complejo con hidrógeno y los sitios activos; por lo tanto, la hidrogenación de tetralina es sensitiva a la estructura del catalizador.

La diferencia en la hidrogenación de naftaleno y de tetralina puede explicarse con la diferencia en aromaticidad. La densidad de electrones π del anillo aromático de tetralina es mayor que la de naftaleno y por ello, la energía de resonancia del anillo aromático es mayor para tetralina. De acuerdo con los modelos de adsorción, la aromaticidad del primer anillo (naftaleno) es tan débil que reaccionará a través del estado de transición π/σ ; sin embargo, la aromaticidad del segundo anillo (tetralina) es mucho más fuerte y requiere una adsorción π para ser hidrogenada [48,49]. Posteriormente, la isomerización de decalinas requiere de sitios ácidos adicionales dado que la desactivación del catalizador cambia la selectividad de las decalinas, donde la proporción *cis*-/*trans*-decalina se modifica conforme los sitios activos son bloqueados por la formación de coque o por compuestos aromáticos σ -enlazados [48].

2.3.2. Hidrodesoxigenación de anisol

El esquema de reacción de hidrodesoxigenación de anisol observado en catalizadores soportados de níquel se presenta en la figura 10 [50]. La reacción puede ocurrir por tres vías:

- 1) Desmetanación para producir fenol (FEN),
- 2) Hidrogenación del anillo aromático para producir ciclohexil-metil éter (CME) o,
- 3) Desmetilación por la hidrogenólisis de O-CH₃ para producir benceno (BEN).

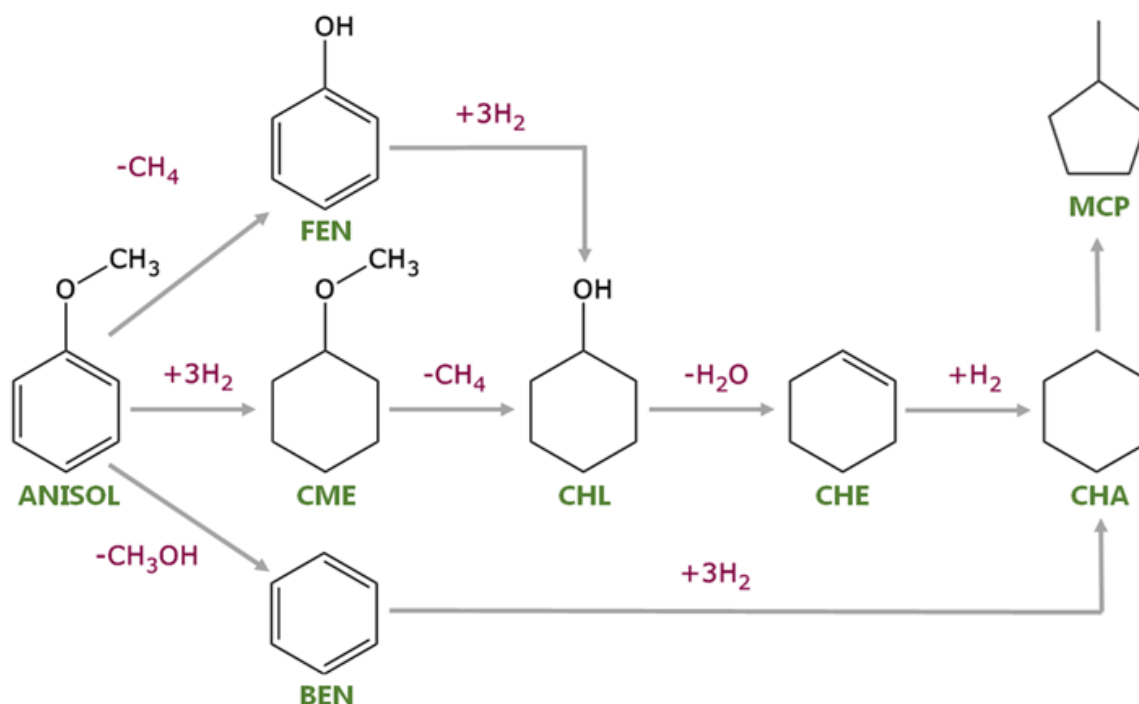


Fig. 10. Esquema de hidrodesoxigenación de anisol con catalizadores de níquel. FEN= Fenol, CME= Ciclohexil-metil éter, BEN= Benceno, CHL= Ciclohexanol, CHE= Ciclohexeno, CHA= Ciclohexano y MCP= Metil ciclopentano [50].

En esta reacción tanto el mecanismo Langmuir-Hinshelwood como Mars-van Krevelen son probables dependiendo de las características del catalizador: distribución de fase activa, propiedades del soporte y de la interacción metal-soporte, además de las condiciones de reacción [51,52]. Dado que las moléculas aromáticas (y más aún las moléculas O-Aromáticas) se comportan como bases de Lewis, las características ácido-base de los catalizadores son importantes para la HDO. Los ácidos y bases de Brønsted y Lewis se encuentran con frecuencia en la química de superficies sólidas, que en ocasiones se utilizan en un contexto diferente. En la definición de Brønsted, un sólido es ácido si es capaz de donar (o transferir parcialmente) un protón a una molécula de prueba básica a la cual se une el protón (o al que se asocia parcialmente). De acuerdo a la definición de Lewis, un sólido es ácido si es capaz de aceptar un par de electrones de una molécula básica formando un enlace de coordinación con ésta [53]. Sin embargo, muchas de las reacciones en catálisis heterogénea requieren específicamente la presencia de sitios ácidos de Brønsted o de Lewis; y, por lo tanto, los mecanismos de reacción dependen de la naturaleza de los sitios activos [54].

En el trabajo [55] se investigaron los modos de adsorción de varios compuestos fenólicos por espectroscopía infrarroja a temperatura ambiente, en soportes con diferente acidez: alúmina, sílice y aluminosilicatos. Particularmente, para la adsorción de anisol en sílice, identificaron interacciones con hidrógeno debido a la perturbación de la señal del grupo silanol conforme a la adsorción de anisol y su restauración con la desorción registrada. La banda a 3620 cm^{-1} se asignó a grupos silanol perturbados por la interacción de anisol a través del anillo aromático (modo I, Fig. 11) y la banda a 3420 cm^{-1} se atribuyó a la adsorción a través del oxígeno de anisol (modo II, Fig. 11).

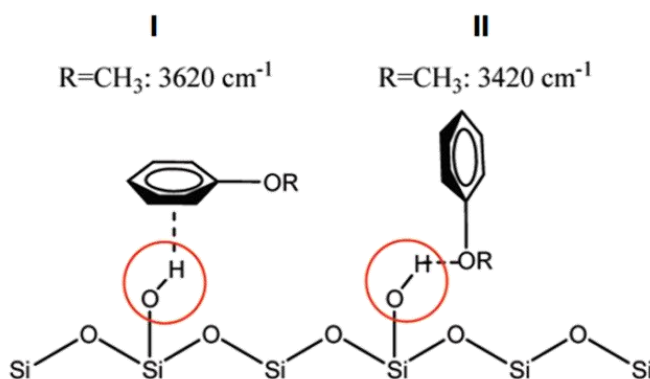


Fig. 11. Representación de la adsorción de anisol en sílice.

En alúmina, la presencia de sitios ácidos de Lewis desplazó la vibración correspondiente al anillo aromático a través de interacciones donador-aceptor entre la superficie ácida y el oxígeno, después de la evacuación a mayores temperaturas, las absorciones del anillo aromático de anisol fueron muy cercanas a las de fenol.

Además, que aún se detectaron las vibraciones de CH₃ y CH, indicando la formación de grupos fenato (Fig. 12A) y metoxilo (Fig. 12B) a 1283 cm⁻¹, permitiendo el anclaje y rompimiento del enlace Ph-OCH₃ o PhO-CH₃ (siendo Ph el grupo fenilo).

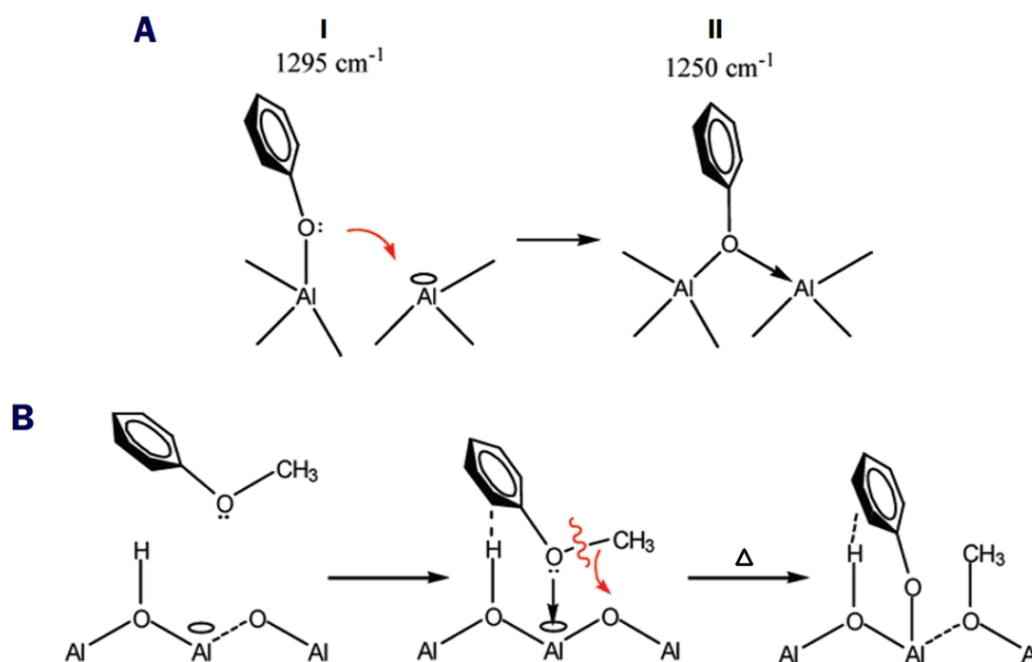


Fig. 12. Representación de la adsorción de anisol en alúmina con A) formación de especies fenato y B) coordinación de especies fenato en alúmina seguido del anclaje del enlace PhO-CH₃ y migración del grupo metoxilo.

En aluminosilicatos amorfos (ASA) encontraron que las primeras moléculas de anisol se coordinaron a los sitios ácidos de Lewis y una vez saturados interaccionaron mediante el hidrógeno. Después de la evacuación a altas temperaturas, se formaron las especies fenato. Además, la concentración de especies quimisorbidas fue menor que en el caso de alúmina. También evidenciaron la adsorción de las moléculas O-aromáticas con los sitios ácidos de Brønsted de los materiales ASA, los cuales presentaron sitios ácidos de Lewis fuertes y medios. Sin embargo, aún no es claro si solo los sitios Lewis (o pares ácido-base de Lewis) fueron responsables de la fuerte adsorción de compuestos oxigenados en los materiales de óxido.

La aproximación de este estudio indica la formación de un complejo donador-aceptor con sitios ácidos de Lewis seguido por la transferencia de un protón o grupo metilo a un sitio de Lewis básico. Además de evidenciar que una fuerte interacción con el soporte como en el caso de alúmina puede causar envenenamiento del catalizador por formación de fragmentos carbónicos dependientes de la cantidad de sitios Lewis. Por lo tanto, las propiedades ácido-base de los soportes y del catalizador en sí, son importantes para lograr la hidrodeseoxigenación.

En diferentes publicaciones se ha documentado que los catalizadores para HDO deben ser bifuncionales; esto es, que posean tanto sitios de hidrogenación como sitios de anclaje para los átomos de oxígeno [56]. Un catalizador heterogéneo bifuncional consta de dos tipos de sitios activos trabajando en conjunto en determinada reacción. A menudo, se espera que estos dos tipos de sitios catalicen diferentes etapas en la reacción; sin embargo, ambos tipos de sitios pueden participar en la misma etapa, principalmente cuando se utilizan moléculas donde los enlaces C-O son relativamente débiles como en el caso del alcohol furfúrico y bencílico [57]. Esta bifuncionalidad en los catalizadores soportados se ha investigado en dos vertientes:

1. Bimetálicos: La adición de un segundo metal no necesariamente es para introducir una nueva función catalítica, sino modificar la actividad del primer metal mediante efectos de ligante o que, por efecto de ensamble, modifique la superficie catalítica que promueva la dispersión del primer metal.
2. Metal-Óxido metálico: Estos catalizadores combinan sitios metálicos que son activos para hidrogenación/deshidrogenación y sitios ácidos que son activos para protonación/desprotonación.

Dependiendo de las características de la fase activa, su distribución en el soporte y del soporte en sí, se pueden tener diferentes modos de adsorción de la molécula reactiva y favorecer algún mecanismo particular. Por ejemplo, en la HDO de fenol estudiada a 275 °C y 100 bar de H₂, por P. Mortensen y colaboradores [58], distinguieron dos sitios de adsorción con los que se obtuvieron diferentes rutas de reacción, adsorbiéndose fenol en el soporte o interaccionando con la fase activa (Fig. 13 A y B).

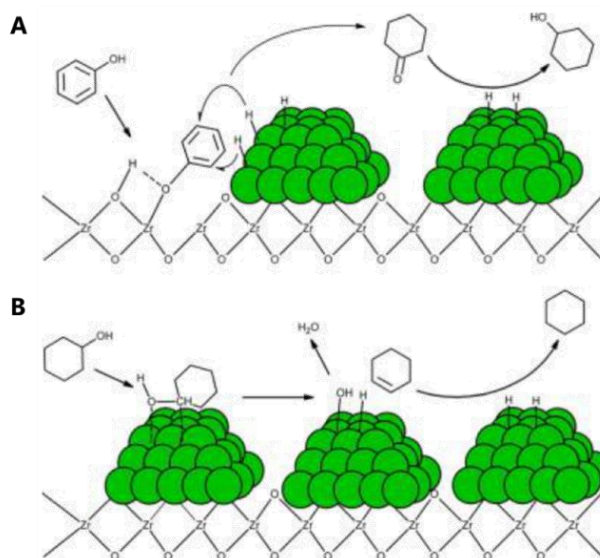


Fig. 13. Sitios para hidrogenación e hidrogenólisis dependiendo de la adsorción de fenol, en el A) Soporte y B) sitio activo metálico [58].

De hecho, se ha propuesto el uso de óxidos metálicos como MoO_3 y ZnO para reducir la demanda de hidrógeno, catalizando la remoción selectiva de oxígeno basado en su habilidad de llevar a cabo reacciones de oxidación con facilidad [59,60]. Por lo tanto, además del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el proceso de desoxigenación también se puede considerar el mecanismo de Mars-van Krevelen, en el cual el agente reductor crea una vacancia en la superficie del catalizador, la cual actúa como sitio reductor para quitar el oxígeno de la molécula reactiva (Fig. 14) [61].

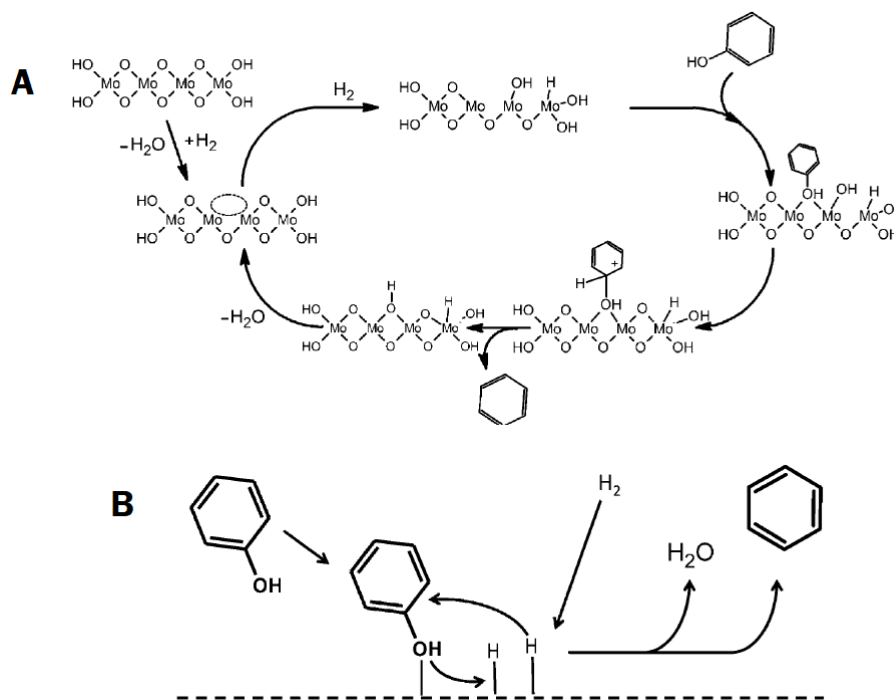


Fig. 14. Esquema de reacción de HDO de fenol considerando mecanismo A) por vacancias en catalizadores oxidados y B) con catalizadores de metal reducidos [61].

En la misma publicación de P.M. Mortensen y colaboradores [58], evaluaron catalizadores de níquel (5 % en peso) soportados en ZrO_2 y CeO_2 . Encontraron que con estos soportes se promovió la ruta de hidrogenación, donde con el primero se obtuvo ciclohexano a partir de fenol y en segundo caso, se produjo principalmente ciclohexanol. Estas diferencias se atribuyeron al ambiente altamente reductor, donde con altas concentraciones de H_2 se favoreció la ruta de hidrogenación sobre la desoxigenación directa, lo que conduce a la generación de más vacancias de oxígeno en el soporte incrementando su acidez.

En el caso de anisol, se ha estudiado el rol de la oxofiliidad de los metales en la HDO, donde se encontró que entre mayor sea esta (en metales como Ru, Fe, y Ni-Fe) el anclaje del enlace $\text{C}_{\text{AROMÁTICO}}-\text{O}$ ocurrió con mayor facilidad en lugar de la adsorción a través del anillo aromático, produciendo principalmente benceno [62].

En este mismo trabajo junto con algunos cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), encontraron que en la HDO de anisol con Pt, Ru y Fe a 375 °C en flujo de H₂ y a presión atmosférica, la deshidrogenación en el grupo metilo fue la reacción más favorable antes de la ruptura de cualquier enlace C-O (alifático o aromático) y entonces, la remoción de un átomo de hidrógeno facilitó la ruptura subsecuente del enlace C-O, especialmente del carbono alifático. Posteriormente, el grupo fenato formado puede hidrogenarse para formar fenol o bien, romper en enlace C_{AROMÁTICO}-O para que el grupo fenilo formado en superficie sea hidrogenado formando benceno. El primer escenario se observó con el catalizador de Pt y en menor medida con Ru; mientras que, el segundo caso se observó con el catalizador de Fe.

Esta medida de oxofilicidad tiene cierta relación con la acidez de Lewis [63] y se ve influenciada por el uso de promotores o de soportes que aumenten el carácter oxofílico del catalizador [64-66].

2.4. Rol del soporte en catalizadores de HDO

Al momento, no se tiene una visión clara hacia el efecto del soporte en las reacciones de HDO más allá de la introducción de funcionalidades al catalizador como la acidez. No obstante, la interacción metal-soporte impacta significativamente la química de superficie y por ello, es necesario desarrollar nuevos modelos que permitan un mayor entendimiento y control de los sitios activos para la reacción de hidrodeseoxigenación.

En la literatura destacan los soportes Al₂O₃ y ZrO₂ para los catalizadores de metales nobles, sin embargo, alúmina no es un soporte adecuado para las corrientes de bio-aceite que contienen grandes cantidades de agua, con lo cual, el soporte tiende a transformarse de fase disminuyendo la actividad catalítica del material. Por otro lado, la zirconia que es un soporte de menor acidez característica, ha sido evaluado como soporte de paladio en la HDO de m-cresol (2-metil fenol) encontrando una buena producción de tolueno a 300 °C y presión atmosférica [67].

En el caso de níquel, uno de los trabajos más completos en la comparación de soportes está reportado por W. Schutyser y colaboradores [68], quienes estudiaron la HDO de guaiacol a 300 °C y 4 MPa de H₂ usando hexadecano como disolvente. Los catalizadores fueron preparados con el 3 % en peso de níquel por el método de impregnación incipiente húmeda y reducidos a 500 °C, evaluando el efecto de soportes ácidos y básicos: γ -Al₂O₃, α -ZrO₂, TiO₂ (P25), CeO₂, SiO₂, y MgO. Se observó que los catalizadores de níquel en los primeros 4 soportes presentaron sitios ácidos de fuerza media y alta, mientras que cuando se soportan en SiO₂, tuvieron un menor carácter ácido. También los catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/ α -ZrO₂ y Ni/CeO₂ exhibieron características básicas (óxidos anfotéricos) mientras que el catalizador Ni/MgO presentó sitios básicos.

En este estudio se interesaron por la formación de ciclohexanol, que sirve como materia prima para la obtención de otros químicos finos. El rendimiento de ciclohexanol que obtuvieron incrementó en el orden Ni/MgO < Ni/ γ -Al₂O₃ < Ni/SiO₂ < Ni/TiO₂ < Ni/ZrO₂ < Ni/CeO₂. Detallaron que con el soporte básico se obtuvo el menor rendimiento de ciclohexanol y baja actividad catalítica, atribuidos a la baja reducibilidad de níquel en soportes básicos. Por otro lado, recomendaron que la acidez debe controlarse, ya que al incrementar esta característica se favoreció la formación de cicloalcanos; por ello, con los catalizadores con sitios tanto ácidos como básicos se obtuvieron los mejores rendimientos de ciclohexanol. Adicionalmente, con el sistema Ni/CeO₂ estudiaron el efecto de la activación del catalizador, pues se tiene publicado que el óxido de cerio se reduce a altas temperaturas. Al reducir el catalizador a 300 °C en vez de 500 °C, el rendimiento de ciclohexanol aumentó de 78 a 81 %. Observaron también que, al aumentar la cantidad de níquel, la actividad del catalizador incrementó sin comprometer el alto rendimiento de ciclohexanol.

Estos estudios destacan la importancia de la función ácida en el catalizador para el anclaje de oxígeno de las moléculas O-Aromáticas. Por ello, mucha investigación está enfocada a los soportes que presentan acidez como son γ -Al₂O₃, zeolitas micro- y mesoporosas y, recientemente, los silicoaluminatos amorfos. En el campo de las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos microporosos, se conocen cerca de 200 estructuras que comprenden poros en forma de canales, cajas, cavidades y de igual manera, variedad de tamaños inferiores a 1 nm [69]. De hecho, la alta acidez que estos soportes proveen a los catalizadores se ha aprovechado para el estudio y procesamiento de corrientes de bioaceite, favoreciendo el craqueo catalítico para liberar oxígeno en forma de CO_x [70]. El rendimiento de biocombustible es alto cuando el craqueo ocurre dentro del reactor pirolítico; sin embargo, la selectividad aumenta cuando el craqueo ocurre fuera del reactor pirolítico debido principalmente a la microporosidad de las zeolitas, que puede excluir a compuestos oxigenados voluminosos formados durante la pirólisis de lignocelulosa. Por lo tanto, la desventaja principal con estos materiales es el limitado tamaño de poros para el acceso de algunos compuestos oxigenados.

Como consecuencia, la introducción o generación de mesoporos en zeolitas se ha estudiado en gran medida a través de técnicas "bottom-up" y "top-down" [71,72]. B. Ma y colaboradores [73] estudiaron la incorporación de nanopartículas de níquel en la zeolita HUSY con mesoporosidad inducida por vaporización y tratamiento alcalino para la desilicación de la zeolita. Con estos catalizadores obtuvieron una alta eficiencia en la HDO de ácidos grasos, ésteres y aceite de palma, traducido en una alta velocidad inicial de reacción y alta selectividad hacia hidrocarburos C₁₈ (parafinas y olefinas), lo que fue atribuido a la acidez tanto de Brønsted como de Lewis adyacente, en conjunto con las nanopartículas de níquel dispersas.

En otro trabajo [74] se investigó el efecto del soporte al mezclar una zeolita mesoporosa (ZSM-5) con Al_2O_3 (25 % en peso de este último) en catalizadores de níquel al 10 % en peso en la HDO de fenol. Con estos catalizadores, obtuvieron una alta conversión de reactivo y alta selectividad hacia ciclohexano. Argumentaron que los mesoporos abiertos, los sitios ácidos fuertes y un efecto sinérgico de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis fueron responsables del excelente desempeño catalítico.

En el estudio de Zhao y colaboradores [75], se monitoreó la transformación de sitios ácidos de Brønsted hacia sitios ácidos de Lewis que ocurre durante la calcinación de catalizadores. El catalizador de níquel con soporte mezclado de HZSM-5 con Al_2O_3 (~20 % en peso de este último) resultó en una actividad 5 veces mayor en la HDO de fenol respecto al catalizador soportado solo en HZSM-5. Con estos trabajos, se denota la importancia del control y/o proporción de sitios ácidos y fuerza ácida para conducir el proceso de hidrogenólisis en conjunto con los sitios metálicos provistos por níquel, dependientes también de las condiciones de reacción. De igual manera, que la síntesis de zeolitas mesoporosas no es trivial y en ocasiones, la mezcla de zeolitas mesoporosas con óxidos metálicos presenta un mejor desempeño que las zeolitas por si solas. Por otro lado, con el catalizador de níquel soportado en el material convencional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha observado preponderancia de la formación de sitios ácidos de Lewis, los cuales resultan en una fuerte interacción metal-soporte. Adicionalmente, los compuestos fenólicos evaluados con estos catalizadores tienden a polimerizar resultando en una reproducibilidad insuficiente [76]. Este soporte presenta poca tolerancia al agua, con lo cual puede transformarse a boehmita y oxidar a la fase activa, causando desactivación del catalizador [77].

Como contraparte, también se ha estudiado el soporte de sílice (SiO_2) individualmente en catalizadores Ni/ SiO_2 para las reacciones de HDO. Al considerarse un soporte inerte, la acidez del catalizador está provista por níquel. F. Yang y colaboradores [78] relacionaron la dependencia del tamaño de partícula con la HDO de m-cresol con catalizadores de níquel al 5 % en peso soportados en SiO_2 . La rapidez de reacción incrementó 24 veces cuando el tamaño de las nanopartículas disminuyó de 22 a 2 nm mientras que, para la selectividad, la desoxigenación selectiva a tolueno aumentó.

Recientemente, X. Zhang y colaboradores [79] en un estudio más detallado, evaluaron la hidroxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina con catalizadores de níquel (10 % en peso) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 por el método de impregnación convencional. Para la HDO de fenol, con ambos catalizadores se obtuvo buena conversión, teniendo como productos principales benceno y ciclohexano en el caso de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ciclohexano con el catalizador de Ni/ SiO_2 .

Con estos estudios, resalta que el níquel soportado en SiO_2 , que en principio es un material inerte y sin acidez comparable con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pudiera llevar a cabo la reacción de HDO. Esto es plausible dado que las partículas de níquel aceptan los electrones deslocalizados del anillo aromático, permitiendo la adición nucleofílica a través del ataque del H adsorbido, completando la conversión de fenol hacia ciclohexanol que, con la posterior deshidratación sobre los sitios ácidos (hidrogenólisis), se produce finalmente ciclohexano.

Esta diferencia en selectividad está relacionada con la presencia de sitios ácidos de Lewis donde el átomo de oxígeno puede estar fuertemente adsorbido en la superficie por medio de su par de electrones, resultando en la activación del enlace $\text{C}_{\text{AROMÁTICO}}\text{-O}$, favoreciendo la formación de benceno como intermediario.

En otro trabajo [80], estudiaron la HDO de fenol y de una mezcla de compuestos fenólicos a 300 °C con catalizadores de Ni al 10 % en peso soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 . Encontraron que la hidrogenación del anillo aromático se favoreció con el catalizador Ni/ SiO_2 mientras que el anclaje del enlace C-O ocurrió preferencialmente en el catalizador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El catalizador soportado en sílice exhibió mejor repetibilidad y mayor actividad catalítica con la mezcla de compuestos fenólicos con una mínima deposición de carbono en comparación con el catalizador soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, al evaluar los catalizadores con otros compuestos fenólicos (Tabla 2), se observaron altas conversiones con ambos catalizadores, a excepción del compuesto vanillin (Fig. 15), donde la presencia del grupo carbonilo interfiere en la adsorción sobre los sitios metálicos.

Tabla 2. HDO de compuestos fenólicos derivados de lignina con catalizadores de níquel.

Sustrato	Ni/SiO ₂		Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	Conversión ^b (%)	Rendimiento de hidrocarburos (%)	Conversión (%)	Rendimiento de hidrocarburos (%)
Cresol	97.6	85.6	98.7	89.8
Anisol	99.4	79.9	99.6	73.7
Guaiacol	98.1	81.4	99.3	78.4
Eugenol	98.5	80.6	98.5	76.6
Vanillin	79.5	62.6	81.2	53.6
Mezcla ^a	83.8	64.8	86.9	45.3
Mezcla ^c	80.2	61.1	46.6	19.0

0.5 g de catalizador, 2.5 g de reactivo, 21.5 mL de octano, $\text{PH}_2 = 5.0$ MPa, $T = 300$ °C, $t = 16$ h, reactor batch.

^a 0.5 g Fenol + 0.5 g anisol + 0.5 g cresol + 0.5 g guaiacol + 0.25 g eugenol + 0.25 g vanillin.

^b Conversión calculada por la masa en mezcla al tiempo de reacción entre la masa de mezcla inicial.

^c HDO con la mezcla de reacción con catalizador reutilizado sin ningún tratamiento.

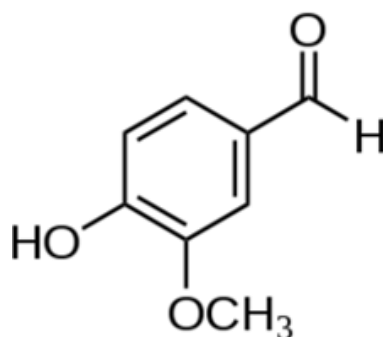


Fig. 15. Estructura de vanillin.

Con el catalizador Ni/SiO₂, la HDO de la mezcla de compuestos fenólicos presentó una tendencia similar a la HDO de los compuestos evaluados individualmente, obteniendo hidrocarburos desoxigenados; mientras que en el caso de Ni/γ-Al₂O₃, el rendimiento de los hidrocarburos disminuyó drásticamente en comparación con los compuestos individuales. Debido a que este tipo de moléculas se adsorben en sitios ácidos de Lewis, el enlace O-CH₃ puede activarse y romperse formando catecol (1,2-dihidroxibenceno) y derivados; los cuales, tienden a formar polímeros de alto peso molecular (precursores de coque). Así, demostraron que el catalizador Ni/SiO₂ presentó mayor estabilidad en términos de actividad para la HDO de compuestos fenólicos que el catalizador Ni/γ-Al₂O₃.

Con base en lo anterior, los soportes mesoestructurados de sílice son materiales que han sido propuestos como alternativa a SiO₂ convencional, puesto que presentan mayor área superficial, un diámetro de poro modificable, así como una alta estabilidad térmica [81]. Las mesoestructuras bidimensionales de sílice mesoporosa normalmente son de simetría hexagonal, e incluyen a los materiales: MCM-41, SBA-15, FSM-16, CMI-1, SBA-3, HMM-1, entre otros. Un modelo ideal de esta mesoestructura es de canales porosos cilíndricos empacados hexagonalmente, descrito por la simetría de grupo *p6mm*. Así, las imágenes características de microscopía electrónica de transmisión presentan dos tipos de patrones, a lo largo o perpendicular a los canales porosos. Los dos materiales más representativos de sílices mesoporosas ordenadas son MCM-41 (Mobile Composition of Matter) y SBA-15 (Santa Barbara Amorphous). Ambos materiales presentan características similares como alta área superficial (~1000 m²/g para MCM-41 y ~800 m²/g para SBA-15) y grupos pendants silanol susceptibles de funcionalización, con lo cual se pueden introducir diferentes características, como la acidez. La principal diferencia radica en el tamaño de poro. MCM-41 presenta poros de aproximadamente 2 nm, modificables en un intervalo de 1.5 a 6.5 nm, mientras que SBA-15, presenta poros de 7.5 nm modificables en un intervalo de 5 a 15 nm. Razón por la cual, al consistir la alimentación de moléculas relativamente grandes (oligómeros de lignina), el soporte SBA-15 es un material atractivo para las reacciones de HDO.

2.4.1. SBA-15

El SBA-15 es una malla mesoporosa basada en poros uniformes hexagonales con estrecha distribución de tamaños de poro; el grosor de pared de 3.1 a 6.4 nm le proporciona mayor estabilidad hidrotérmica y mecánica en comparación con MCM-41 [82].

Las principales características para su síntesis son [83]:

1. Medio ácido. La tasa para obtener precipitación de silicatos, así como la hidrólisis de la plantilla de poros, depende directamente de la acidez del medio. Si la acidez es muy alta, la regularidad de los poros disminuye.
2. Surfactantes no iónicos. Usualmente, se prefieren copolímeros tribloque de PEO-PPO-PEO (óxido de polietileno - óxido de polipropileno - óxido de polietileno) donde la composición óptima es de 20-70-20, correspondiente al copolímero Pluronic P123. El uso de otros copolímeros como P104, P85, P65, L65 necesita de mayor temperatura de reacción. También se han utilizado copolímeros PEO alquílicos con cadenas largas como Brij 56 y Brij 76; pero estos surfactantes requieren de un pretratamiento a 100 °C.
3. Temperatura de reacción. Con Pluronic P123, la temperatura de reacción oscila entre 35 y 40 °C; mientras que para Pluronic P85 es de 90 °C.
4. Tiempo de reacción. Requiere normalmente de 24 a 72 h.
5. Tamaño de poro ajustable. El método más simple para ajustar el tamaño de poro es cambiando la temperatura de condensación (mayor temperatura, mayor tamaño de poro). A una temperatura mayor de 100 °C, se generan microporos y mesoporos irregulares que interconectan los canales hexagonales principales. También, cambiando la longitud de cadena del surfactante se modifica el tamaño de poro.
6. Fuente de sílice. Hasta ahora, solo se han reportado TEOS (ortosilicato de tetraetilo, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) y metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) como precursores de sílice.

El rol del surfactante es como agente director de estructura, una plantilla sobre la cual se obtiene la precipitación de SiO_2 . Por ello, debe existir una interacción atractiva entre la plantilla y el precursor de sílice. La figura 16 muestra las diferentes interacciones que se pueden producir, clasificadas de acuerdo con las condiciones de reacción. En el caso de SBA-15, cuya síntesis ocurre en condiciones ácidas por debajo del punto isoelectrónico de las especies Si-OH ($\text{PIE} \approx -2$) y, por lo tanto, cargadas positivamente, es necesario añadir un mediador X^- (usualmente un haluro, proveniente de HCl del medio ácido) para producir una interacción con el surfactante catiónico, obteniendo una interacción $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ (Fig. 16b) [84].

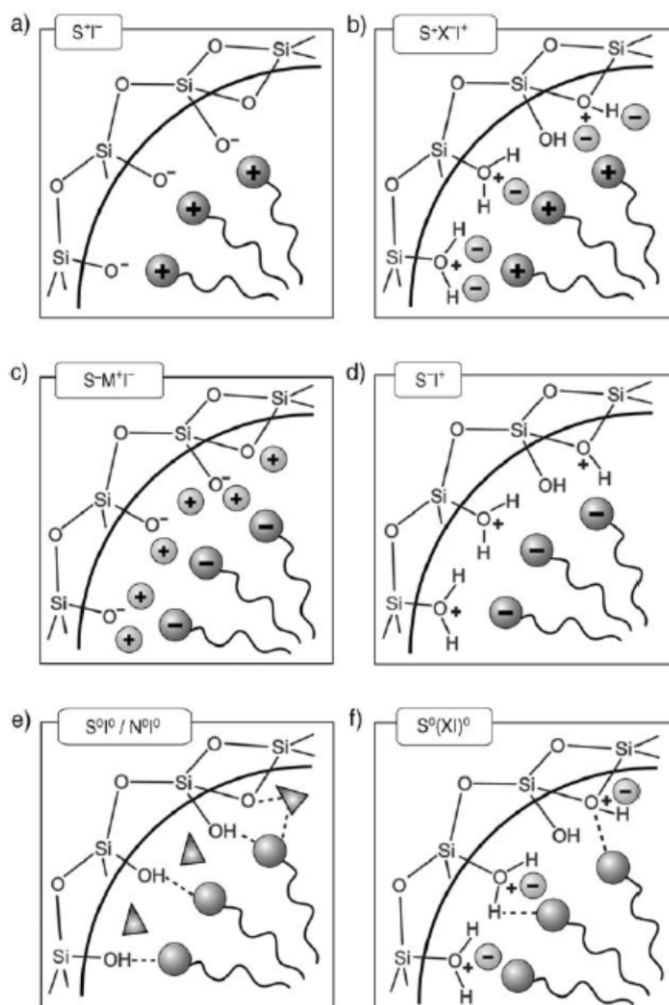


Fig. 16. Interacciones entre las especies inorgánicas y los grupos -OH del surfactante considerando los posibles mecanismos sintéticos en medio ácido, básico o neutro [84].

El mecanismo más aceptado para la formación de estos sólidos mesoporosos es el conocido como "formación cooperativa" que fue propuesto por G. D. Stucky y colaboradores [85], con base en las interacciones entre silicatos y surfactantes para formar composites mesoestructurados. Los polianiones de silicato interactúan con los surfactantes por medio de fuerzas Coulombicas. Los silicatos en la interfase se polimerizan y entrecruzan provocando un cambio en la densidad de carga de las capas inorgánicas. A medida que procede la reacción, los arreglos del surfactante y la densidad de carga entre especies orgánicas e inorgánicas producen fluctuaciones mutuas, gobernando el proceso de ensamble. Así, la mesofase resultante es el arreglo con la menor energía interfacial (Fig. 17A).

Otro de los mecanismos más controversiales es el de formación de cristal líquido como plantilla (Fig. 17B), basado en las micelas con mesofase de cristal líquido producidas por la alta concentración de los surfactantes [86].

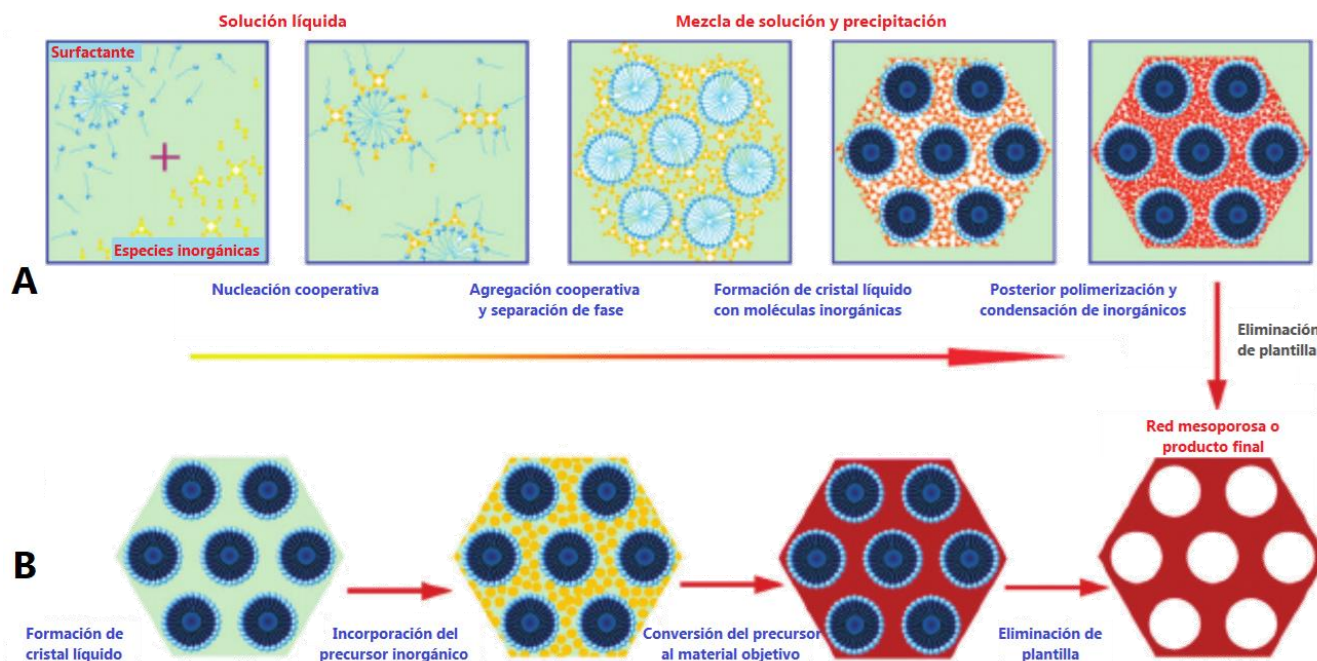


Fig. 17. Representación esquemática de los mecanismos de plantilla: A) Autoensamble cooperativo y B) de cristal líquido para los procesos de síntesis de materiales mesoporosos ordenados [86].

Aquí, se aumenta la condensación del precursor inorgánico debido al crecimiento confinado alrededor del surfactante y posteriormente, la plantilla se puede remover. Con este mecanismo, se han preparado numerosos materiales mesoporosos novedosos compuestos de redes orgánicas, inorgánicas e híbridos.

Sin embargo, estos mecanismos no son suficientes para explicar la formación de materiales mesoestructurados con surfactantes no iónicos. K. Flodstrom y colaboradores [87] investigaron la dinámica de formación de SBA-15, distinguiendo cuatro etapas durante el ensamble cooperativo:

1. Adsorción de silicato en micelas globulares
2. Asociación de micelas globulares
3. Precipitación
4. Coalescencia micela-micela

Durante la coalescencia de la fase tipo cristal líquido de copolímero y las especies híbridas de sílice, la morfología final es resultado de la competencia entre la energía libre de formación de la mesofase y la energía libre de superficie, donde el alargamiento de las micelas es causado por la reducción de la polaridad y el agotamiento del agua dentro de las micelas debido a la adsorción y polimerización de silicatos [88].

En este material, existen dos dominios superficiales accesibles para funcionalizar: 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. 18) [89].

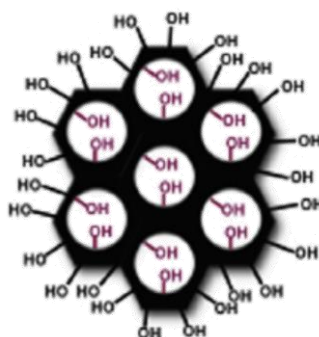


Fig. 18. Representación de los grupos silanol internos y externos en SBA-15.

Existen tres formas de funcionalización: la modificación subsecuente de la superficie del poro (injertado), la condensación simultánea de los precursores de sílice y del funcionalizador (síntesis directa) y la incorporación de grupos orgánicos como puente en las paredes de los poros usando precursores "bisilicados" (Fig. 19) [90].

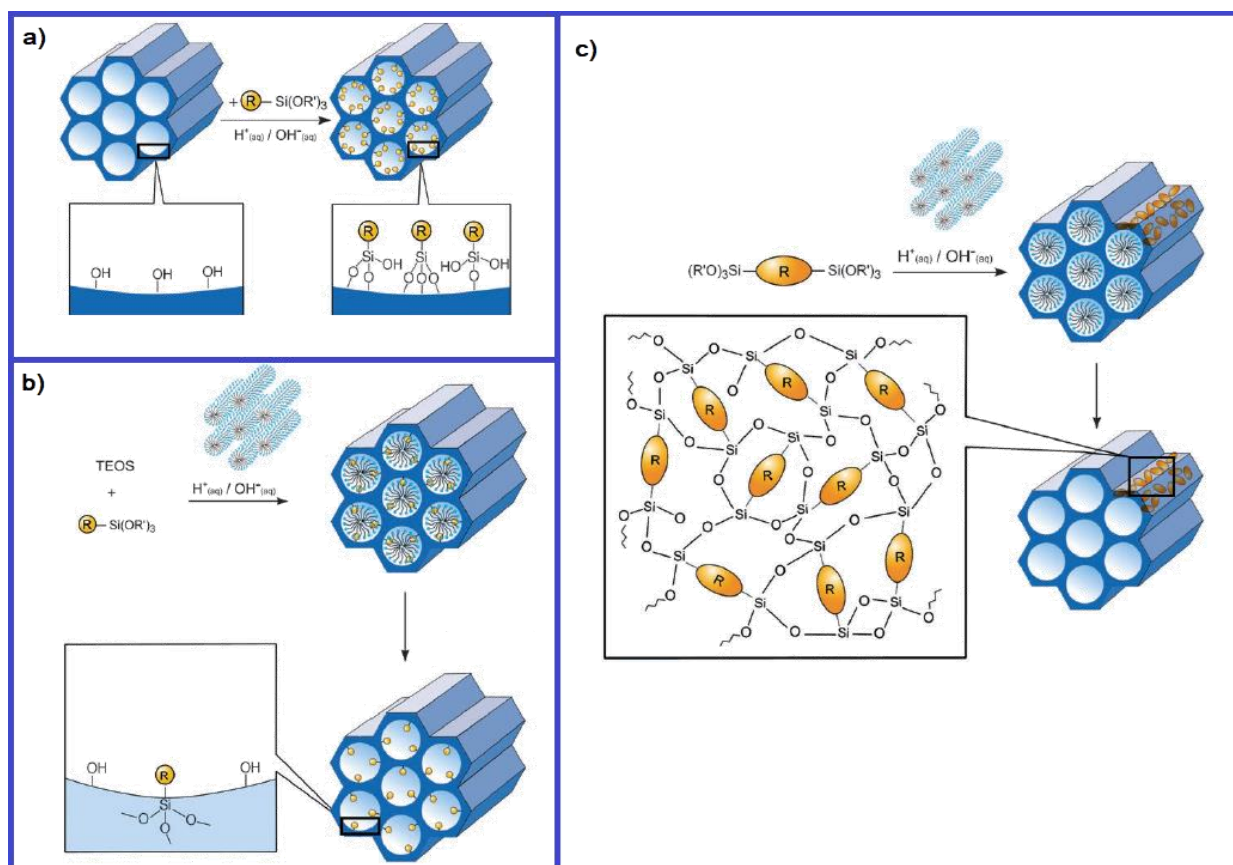


Fig. 19. Funcionalización de SBA-15 por a) Injertado químico, b) Condensación y c) Preparación de organosilices mesoporosas periódicas (PMO's) [90].

Con el objetivo de introducir funciones ácidas y asemejar a los aluminosilicatos, la incorporación de aluminio en SBA-15 ha sido ampliamente estudiada tanto por síntesis directa como por injertado químico. De estas metodologías, la síntesis directa resulta atractiva ya que la sustitución isomórfica de aluminio tetraédrico en la red de sílice requiere de la introducción de cationes que compensen la carga de éste, generando así, acidez de Brønsted en el soporte resultante de Al-SBA-15 (Fig. 20).

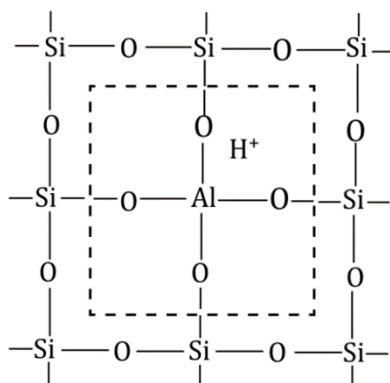


Fig. 20. Modelo del reemplazo isomórfico de Si^{4+} por Al^{3+} propuesto por Charles L. Thomas [91].

No obstante, la síntesis directa de Al-SBA-15 no es trivial debido a las diferentes tasas de hidólisis de los alcóxidos de silicio y aluminio, además de la disolución del enlace Al-O-Si en condiciones ácidas [92].

2.5. Métodos de preparación de catalizadores

Toda vez que el soporte de estudio presenta sitios ácidos, desde el punto de vista de preparación de catalizadores, la principal característica que puede verse afectada es la dispersión de la fase activa y su interacción con el soporte, lo cual modifica la proporción de sitios ácidos/metálicos y con ello, el desempeño catalítico.

El método de preparación de catalizadores convencional es la **impregnación húmeda**. Consiste en impregnar el soporte sólido con una solución del precursor catalítico hasta su completa retención; así, el proceso depende de la interacción entre la superficie del soporte y las especies en solución. Se distinguen dos tipos de impregnación incipiente húmeda [93]:

1. Capilar (incipiente). Si el volumen de impregnación es igual o menor al volumen de los poros del soporte seco, dependiendo más de la retención de las especies dentro de los poros durante el secado que de una interacción específica (Fig. 21).

La principal ventaja del método es que el peso del componente añadido es controlable; sin embargo, la dispersión del mismo sobre el sólido puede no ser uniforme.

2. Difusional (con exceso de volumen). Si para llenar los poros, el volumen de la solución se encuentra en exceso o se han llenado previamente solo con disolvente y luego puesto en contacto con la solución saturada del precursor. Aquí, si la concentración de los iones de soluto es baja, éstos se concentrarán en la boca de los poros y ninguno se encontrará en la fase volumétrica del soporte. Es necesario asegurar que el componente activo se encuentra distribuido por todo el soporte y con la concentración suficientemente alta. La desventaja de este método es que en los poros más grandes se requerirá de mayor volumen de solución, por lo que los cristales que se formen dentro de estos poros serán grandes también.

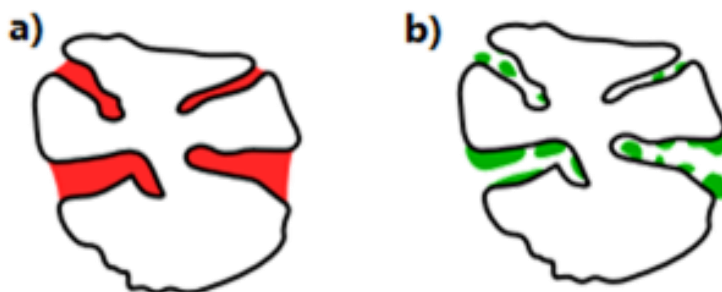


Fig. 21. a) Llenado de poros durante la impregnación capilar con b) subsecuente secado.

En ambos casos, el proceso de secado posterior es relevante. Si el secado ocurre rápidamente, el líquido contenido en los poros puede evaporarse y depositarse en la superficie externa del soporte. En este sentido, el posterior tratamiento térmico también es importante; pues implica la descomposición de lo que era el precursor; incluso la eliminación de trazas de agua debe realizarse controladamente para evitar el sinterizado de los óxidos. Las variantes para este método son el uso de diferentes sales precursoras (nitratos, acetatos) que pueden influir en el proceso de secado [94-96], o bien, las soluciones precursoras pueden consistir de complejos metálicos con agentes quelantes que, por efecto estérico, disminuyan la aglomeración de fase activa [97,98], usando generalmente ácidos orgánicos que después pueden ser fácilmente eliminados con el proceso de calcinación.

Otro método de preparación, que depende principalmente de las características del soporte, es el **intercambio iónico**. En el proceso de intercambio, por cada ion removido del sólido se introduce otro ion del mismo signo y carga desde la solución y que puede verse como una reacción reversible que involucra cantidades químicamente equivalentes. La habilidad de intercambiar iones se debe a las propiedades estructurales de los materiales. Estos se agrupan en *aniónicos*: en las formas HO^- , RO^- o HCO_3^- como especies básicas, *catiónicos*: como ácidos de Brønsted o Lewis en formas de H^+ o M^+ e *Intercambio para la inmovilización de enzimas* con compuestos organometálicos aniónicos o catiónicos.

El intercambiador consiste en una matriz con exceso de carga positiva o negativa, que se localiza en lugares específicos en la estructura del sólido o en grupos funcionales. La carga de la matriz se compensa con los contraiones, que pueden moverse dentro del espacio libre de la matriz y puede reemplazarse por otros iones de igual signo de carga. Por ejemplo, las arcillas [99], zeolitas [100] o bien, materiales mesoestructurados como los nanotubos de trititanato protónico (Fig. 22) tienen capacidad de intercambio iónico [101,102].

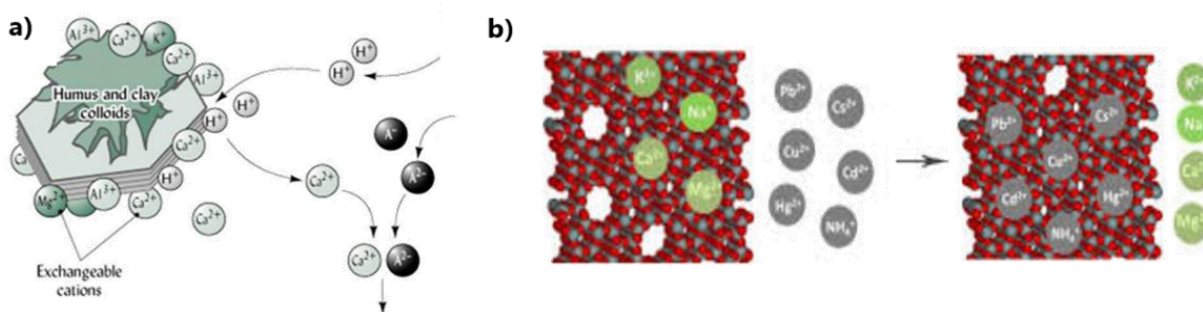
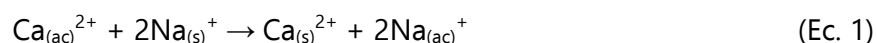
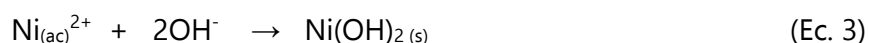
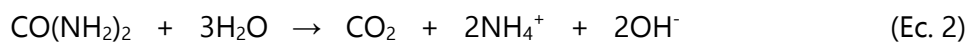


Fig. 22. Ejemplos de cationes intercambiables en a) arcillas y b) zeolitas.

La reacción de ablandamiento de agua es un ejemplo de intercambio catiónico (Ec. 1). El intercambio iónico es en principio una redistribución de iones, donde la ausencia de alguna reacción química explica porque el calor evolucionado en el curso de un intercambio iónico es usualmente muy pequeño casi despreciable, de hasta 2 kCal/mol.



Un método de preparación de catalizadores relevante y novedoso es el **depósito-precipitación**. Consiste en la precipitación paulatina de hidróxidos metálicos en la superficie del soporte a través del aumento gradual del pH debido a la adición de un agente precipitante (NaOH, NH₄OH) o a la hidrólisis de urea (CO(NH₂)₂) [103]. De esta manera, se previene la nucleación del precursor metálico en la solución, permitiendo obtener una distribución de tamaño de partícula estrecha y homogénea. Particularmente, se prefiere el uso de urea como agente precipitante debido a la liberación controlada de grupos hidroxilo durante la hidrólisis de urea a 90 °C (Ec. 2 y 3). Originalmente, este método se diseñó para contenidos metálicos altos, sin embargo, actualmente se utiliza para la deposición controlada de bajos contenidos metálicos de metales preciosos [104,105].



Desde hace 20 años, este método ha sido desarrollado y explotado para el sistema Ni/SiO₂ debido a que presenta características singulares respecto a la fase activa. Cuando se tiene una fuente de silicio en el medio (soporte SiO₂ e incluso SBA-15), este material tiende a disolverse con el aumento de pH, permitiendo que los iones Ni²⁺ reaccionen con los grupos hidroxilo y la sílice formando filosilicatos de níquel (1:1 o 2:1, dependiendo de las condiciones de reacción [106]). La solubilidad y tasa de disolución de la sílice dependen del tamaño de partícula, área superficial, estado de hidratación, temperatura y pH de la solución. En medio básico, los iones OH⁻ catalizan la depolimerización de sílice, incluso a pH menor a 11, las especies Si(OH)₅⁻ liberadas se hidrolizan a ácido silícico Si(OH)₄ y los iones OH⁻ se regeneran (Fig. 23). La particularidad de este método es que permite depositar grandes cantidades de fase activa con buena dispersión; sin embargo, esto depende del tiempo de exposición a la temperatura de hidrólisis del agente precipitante.

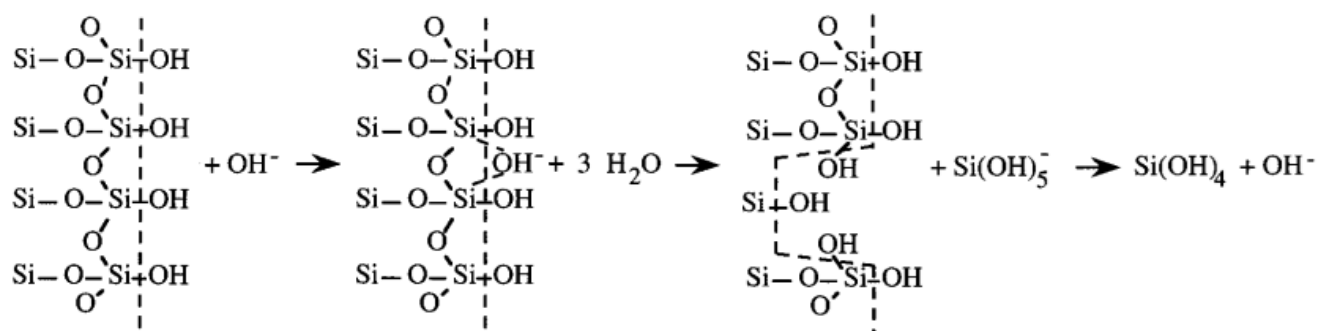


Fig. 23. Mecanismo de la disolución de sílice en medio básico [107].

El filosilicato de níquel es una fase cristalina más estable que Ni(OH)₂ debido a la interacción con la superficie de sílice. Esta estabilización incrementa la interacción metal-soporte y la dispersión de níquel. Una capa de filosilicato 1:1 consiste de una hoja tipo brucita que contiene Ni(II) en coordinación octaédrica y una hoja que contiene unidades SiO₄ tetraédricas (Fig. 24). Una capa de filosilicato 2:1, contiene dos hojas de unidades SiO₄ y una hoja tipo brucita. Estas capas son usualmente neutras y no exhiben propiedades de intercambio iónico. El mecanismo de formación de filosilicato propuesto por P. Burattin [107] se muestra en la figura 25.

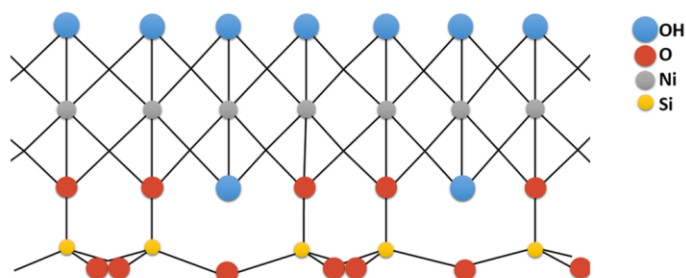


Fig. 24. Representación de la fase filosilicato de níquel 1:1.

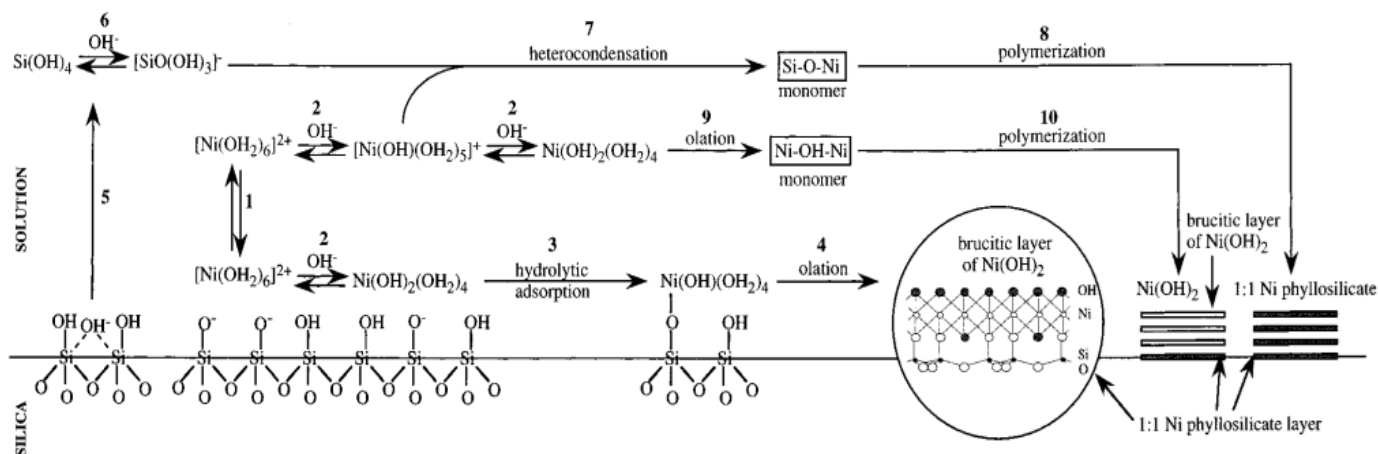


Fig. 25. Mecanismo de formación de filosilicato de níquel [107].

Al inicio de la basificación, la sílice está cargada negativamente y exhibe capacidad de intercambio catiónico dado que el pH es mayor al punto isoeléctrico de la sílica (PIE= 2); como consecuencia, el primer paso para el depósito-precipitación es la adsorción electrostática de los complejos hexaacuados de Ni(II) en el soporte. El paso 2 comprende el equilibrio de especies de los complejos hexaacuados, luego el paso 3 consiste en la reacción de los grupos silanol con los complejos de níquel cercanos a la superficie de sílice (heterocondensación).

En el paso 4, los complejos de níquel pueden reaccionar entre sí vía olación para formar una hoja brucita de óxido de níquel octaédrico unido a la superficie de sílice. Mientras que, la sílice comienza a disolverse y a liberar ácido silícico en solución (pasos 5 y 6). En este punto, la cantidad de ácido silícico liberado que depende del área superficial de la sílice y del tiempo de DP es importante porque pueden ocurrir dos escenarios:

1. Para sílices de alta área superficial, la disolución es cinéticamente favorecida y entonces, la cantidad de ácido silícico es suficiente para reaccionar con los complejos de níquel en solución mediante la heterocondensación para formar monómeros Si-O-Ni (paso 7). Con la posterior polimerización se forman hojas de filosilicato 1:1 (paso 8) que crecen en una capa brucítica de Ni(II) unido a sílice, obteniéndose filosilicatos de níquel 1:1 soportados.
2. En el caso de sílices con baja área superficial, dado que la solubilidad y tasa de disolución es menor, al principio de la DP la cantidad de ácido silícico es baja y entonces, la reacción de olación es favorecida frente a la heterocondensación (paso 9) y, por lo tanto, la posterior polimerización para formar hojas brucita de Ni(II) (paso 10) unidas a sílice llevan a la formación de hidróxido de níquel soportado.

2.6. Catalizadores Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15 para HID e HDO

Tanto en la HID de aromáticos como en la HDO de compuestos modelo O-aromáticos, los sistemas Ni/SBA-15 han sido evaluados en distintas condiciones, destacando los reportes más relevantes al contexto de este proyecto. En 2010, S. Ren y colaboradores [108] estudiaron el efecto del pretratamiento del catalizador Ni/SBA-15 con una mezcla de vapor de agua y amoníaco en la hidrogenación de naftaleno, con el objetivo de incrementar la dispersión de la fase NiO antes de su activación (reducción) mediante la formación de NH_4NO_3 . Este aumento en la dispersión se reflejó en el aumento de la actividad catalítica de los catalizadores pretratados. Más tarde, evaluaron el efecto de la atmósfera de activación (aire e hidrógeno) en la reducibilidad y dispersión de los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [109]. Los resultados mostraron que la calcinación de Ni/SBA-15 en atmósfera de H_2 promovió la dispersión de níquel sin modificar en gran medida las propiedades de reducción; mientras que en el catalizador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo el comportamiento opuesto. Durante la hidrogenación de naftaleno, se observó que el efecto en la reducibilidad fue determinante para un aumento significativo en la actividad catalítica.

En el trabajo de A. Rodríguez y A. Caballero, se investigó cómo los canales de SBA-15 modifican la reducibilidad de las partículas de níquel en el catalizador Ni/SBA-15 [110]. Para ello, evaluaron dos métodos de preparación: impregnación y depósito-precipitación (DP). Después de la calcinación, el catalizador Ni/SBA-15DP presentó una fase activa homogénea y dispersa como resultado de la formación de la fase filosilicato de níquel característica de esta metodología, localizada en el interior de la estructura mesoporosa del soporte. Por el contrario, los catalizadores preparados por impregnación presentaron dos tipos de fases de NiO, generando partículas de níquel con amplio intervalo de tamaños, localizados tanto dentro como fuera de los poros de SBA-15. De este modo, las partículas localizadas dentro de los poros son más difíciles de reducir. La ventaja del método de DP, fue que, al ser partículas pequeñas y estabilizadas por la fase de filosilicato, durante la reducción éstas no sufrieron sinterización en comparación con el catalizador impregnado. R. Gómez y colaboradores [111], también compararon el método de impregnación con el de deposición-precipitación en catalizadores de Ni/SBA-15. Análogo al trabajo anterior, la alta dispersión de fase activa que se consiguió con el método DP influyó en el aumento de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Con respecto al rol de la acidez en la hidrogenación de aromáticos, se tienen pocos estudios para este sistema catalítico. En la hidrogenación de naftaleno, cuando se utilizan catalizadores de níquel en soportes con base en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se han reportado efectos sobre la isomerización y apertura de anillo [112,113]. De manera que, la hidrogenación de naftaleno no ha sido estudiada con el catalizador Ni/Al-SBA-15.

Mientras que, en la reacción de HDO, los sistemas Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15 presentan mayor relevancia por la bifuncionalidad en los catalizadores para la hidrogenación y protonación, características requeridas para una desoxigenación eficiente. Uno de los trabajos más relevantes en la HDO de anisol con catalizadores de níquel está reportado por S. Jin y colaboradores [114], con catalizadores de níquel (10% en peso) soportado en carbón activado, SBA-15, SiO₂, y Al₂O₃. Estudiaron el efecto de los soportes en la ruptura de los enlaces de C-O bajo condiciones de reacción con un intervalo de temperatura de 180 a 200°C y presión de H₂ de 5 a 30 bar. En este trabajo, predominó la hidrogenación de anillos aromáticos con etapas subsecuentes de desmetilación y desoxigenación. Principalmente, los catalizadores soportados en materiales de sílice exhibieron mayor actividad de desoxigenación.

C. Ochoa y colaboradores [115] estudiaron catalizadores de Ni soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 en la HDO de metil ésteres (como sustituto de triglicéridos), obteniendo n-parafinas como producto principal. La reacción se realizó en un reactor tubular de lecho fijo a 300-340 °C y 30 bar de H₂ por 6 h. Encontraron que la presencia de aluminio en el soporte favoreció el proceso de HDO, principalmente a baja temperatura de reacción, logrando una mayor selectividad a hidrocarburos C₁₈ en comparación con los catalizadores soportados en SBA-15. Después, publicaron un trabajo evaluando el efecto de la interacción metal-soporte en la HDO de anisol selectiva a compuestos aromáticos [116]. A 290 °C y 3 bar de presión, los catalizadores de níquel (20 % en peso) soportados en Al-SBA-15, SBA-15 y Al₂O₃ presentaron conversión completa con alta selectividad hacia ciclohexano. Por el contrario, los catalizadores de níquel soportados en CeO₂ y TiO₂, presentaron menor actividad y alta selectividad a los compuestos aromáticos. Este resultado lo atribuyeron a la pérdida de capacidad de hidrogenación debido a la deposición de carbono en los sitios metálicos.

T. Sankaranarayanan y colaboradores [117] estudiaron el efecto del metal y propiedades del soporte en la HDO de anisol, en un reactor batch a 220 °C y 50 bar de H₂. Encontraron que la interacción de las especies metálicas (Ni o Co) con los soportes porosos (SBA-15, Al-SBA-15 y ZSM-5), así como su dispersión, están afectadas por la naturaleza del soporte y la presencia de aluminio. Los catalizadores de níquel en soportes ácidos presentaron mayor conversión que los catalizadores de cobalto, debido a la fuerte interacción de este último con los soportes ácidos que dificulta la reducción de cobalto durante su activación. También observaron, que cuanto más ácido es el soporte, las reacciones de hidrodearomatización (hidrogenación) e isomerización tomaron lugar.

S. Gabadamasi y colaboradores [118] evaluaron la HDO de dibenzofurano (DBF) con el catalizador de Ni/Al-SBA-15, probando diferentes relaciones molares Si/Al (50, 60, 70 y 80). Los resultados de actividad mostraron que la HDO de DBF procedió vía hidrogenación seguido por el anclaje del enlace C-O en los sitios ácidos del catalizador, produciendo principalmente dicitclohexano (DCH).

Obtuvieron una alta conversión con los catalizadores Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15(80) y en general, la presencia de aluminio presentó un aumento en la selectividad a DCH, siendo el catalizador con el soporte en relación 50 el de mayor eficiencia para la desoxigenación. Concluyeron que la concentración de sitios ácidos presentó un efecto significativo en la selectividad de productos.

A destacar que un buen catalizador de HDO, particularmente de níquel, requiere:

- Alta dispersión de fase activa
Que se consigue con pretratamiento anterior al proceso de calcinación o eligiendo un método de preparación que disminuya el tamaño de partícula depositada.
- Un soporte ácido con una interacción metal-soporte relativamente débil
De ser posible, que contenga los dos tipos de sitios ácidos (Brønsted y Lewis) para favorecer la adsorción de las moléculas a reaccionar en la superficie del catalizador. Que esta acidez, no incremente la interacción metal-soporte para que las especies sean fácilmente activadas a bajas temperaturas.
- Que la acidez del catalizador sea de fuerza intermedia
Para disminuir las posibilidades de desactivación por formación de coque y/o polimerización de compuestos aromáticos.

2.7. Fundamento

Con base en la revisión bibliográfica se identificaron algunas características de la fase activa para llevar a cabo la hidrodeseoxigenación de moléculas modelo O-aromáticas, el papel del soporte y su efecto en la selectividad de productos oxigenados contra desoxigenados, así como de productos de hidrogenación (hidrodearomatización). Sin embargo, estos resultados no son del todo comparables puesto que las condiciones de reacción, contenido de fase activa y métodos de preparación/activación en cada trabajo publicado son diferentes.

Por ello, en el presente trabajo de tesis se estudió en condiciones de reacción similares, el efecto de tres métodos de preparación en la dispersión y desempeño catalítico en hidrogenación e hidrodeseoxigenación de moléculas modelo, de sistemas con una carga baja y una carga alta de níquel soportado en SBA-15.

En una segunda parte, se evaluó la contribución de la acidez (producida mediante la incorporación de aluminio al soporte) en la actividad y selectividad de productos para las dos reacciones modelo propuestas.

La visión del proyecto fue encontrar la correlación entre la dispersión de nanopartículas de níquel metálico y propiedades ácidas de los catalizadores con su comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en reacciones de HID e HDO. Esto permitiría proponer el mejor catalizador de Ni/SBA-15 o Ni/Al-SBA-15 en función del método de preparación y acidez del soporte, respectivamente, que pueda ser útil para HDO de bioaceite pirolizado, cualquier reacción de hidrogenación y posiblemente otras reacciones de remoción de heteroátomos.

3. Objetivos

General

Determinar el efecto del método de preparación en la dispersión de fase activa de níquel en catalizadores soportados en SBA-15, así como de la modificación de acidez del soporte mediante la incorporación de aluminio, en su desempeño en las reacciones modelo de hidrogenación e hidrodeshidrogenación para el potencial mejoramiento de biocombustibles de segunda generación.

Particulares

- Sintetizar los soportes de estudio: SBA-15 y Al-SBA-15 con relaciones molares Si/Al= 70 y 50
- Sintetizar dos series de catalizadores de níquel:
 - 1ª: Catalizadores con 4 y 10 % en peso de Ni soportados en SBA-15 preparados por tres metodologías diferentes: Impregnación incipiente húmeda usando dos soluciones acuosas distintas, una de nitrato de níquel y otra de un complejo Ni:EDTA, además de depósito-precipitación con urea.
 - 2ª: Catalizadores con 4 % en peso de Ni soportados en Al-SBA-15 con dos diferentes relaciones molares Si/Al= 70 y 50, un catalizador de referencia con el soporte preparado en las mismas condiciones sin aluminio (Si/Al= ∞) y, un catalizador más con una carga de 10 % en el soporte con mayor cantidad de aluminio.
- Caracterizar fisicoquímicamente los soportes y catalizadores.
- Evaluar el desempeño catalítico en dos reacciones modelo: la hidrogenación de naftaleno e hidrodeshidrogenación de anisol.
- Correlacionar los resultados obtenidos con los catalizadores sintetizados en la actividad y selectividad con base en las propiedades de superficie (acidez) y la dispersión de la fase activa.

4. Desarrollo experimental

4.1. Síntesis de soportes SBA-15 y Al-SBA-15 (Si/Al = 70 y 50)

El SBA-15 se sintetizó por medio de un proceso cooperativo de autoensamble en condiciones ácidas, usando un copolímero tribloque (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, PM= 5800 g/mol, Aldrich) como plantilla de estructura y tetraetil orto silicato (TEOS, Aldrich, 98 %) como la fuente de silicio, de acuerdo con el procedimiento reportado por D. Zhao y colaboradores [119]. Se disolvieron 4 g de copolímero en 8.8 g de HCl (J.T. Baker, 37 %) y 120 g de agua desionizada con agitación moderada durante 2 h. La solución se trasvasó a un recipiente de teflón dentro de un reactor autoclave, donde la temperatura se ajustó a 35 °C y luego, se adicionó TEOS paulatinamente por un periodo de 30 min, manteniéndolo con agitación e isotérmico por 20 h (Fig. 26). Posteriormente, se apagó la agitación, se cerró el reactor autoclave y se subió la temperatura a 80 °C manteniéndolo isotérmico durante 48 h. Finalmente, el sólido blanco obtenido se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente; la remoción de la plantilla se llevó a cabo con la calcinación del sólido a 550 °C por 6 h a una tasa de calentamiento de 0.8 °C/min.

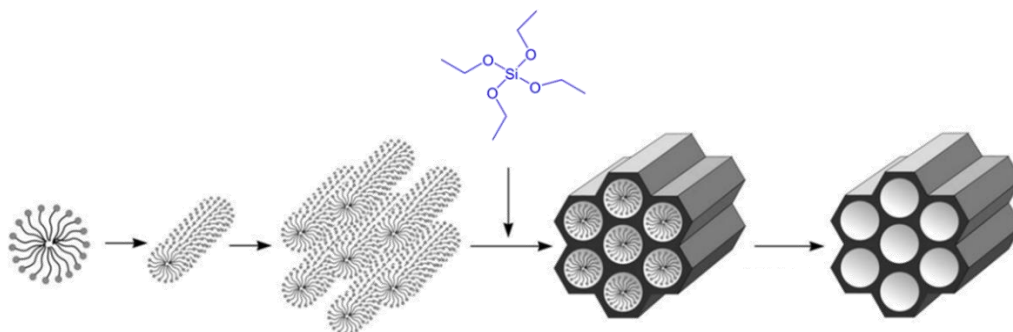


Fig. 26. Esquema de la síntesis de SBA-15 con surfactante no iónico y TEOS como precursor de silice.

Mientras que, el soporte Al-SBA-15, se sintetizó con un procedimiento hidrotérmico similar descrito por Y. Yue y colaboradores [120], en el cual, se utilizaron TEOS e isopropóxido de aluminio (iPrO-Al, Aldrich) como precursores de silicio y aluminio, respectivamente. Con este procedimiento, se prepararon dos soportes con relación molar Si/Al= 70 y 50; para los cuales se calcularon las cantidades correspondientes de precursor de aluminio a utilizar en cada caso (**ANEXO 2**), tomando como base 8.3 g de TEOS (0.04 moles de Si). Primero, se preparó una solución de precursores con 10 mL de HCl acuoso a pH=1.5, con agitación vigorosa durante 4 h. Por otro lado, se disolvieron 4 g de copolímero tribloque (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, Aldrich) en 150 mL de HCl acuoso a pH=1.5 con agitación vigorosa durante 3.5 h, después esta solución se trasvasó a un recipiente de teflón dentro del reactor autoclave y la temperatura se ajustó a 40 °C.

A esta temperatura, la solución de precursores se adicionó gota a gota a la solución del copolímero y se mantuvo con agitación e isotérmico durante 20 h (Fig. 27). Posteriormente, se apagó la agitación, se cerró el reactor autoclave y la temperatura se ajustó a 110 °C manteniéndolo isotérmico durante 24 h. Adicionalmente, se preparó un soporte solo de sílice a estas mismas condiciones. Los sólidos obtenidos se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente; la plantilla se removió mediante la calcinación del sólido a 550 °C por 5 h a una tasa de calentamiento de 0.4 °C/min. La nomenclatura de soportes utilizados en este trabajo se detalla en la tabla 3.

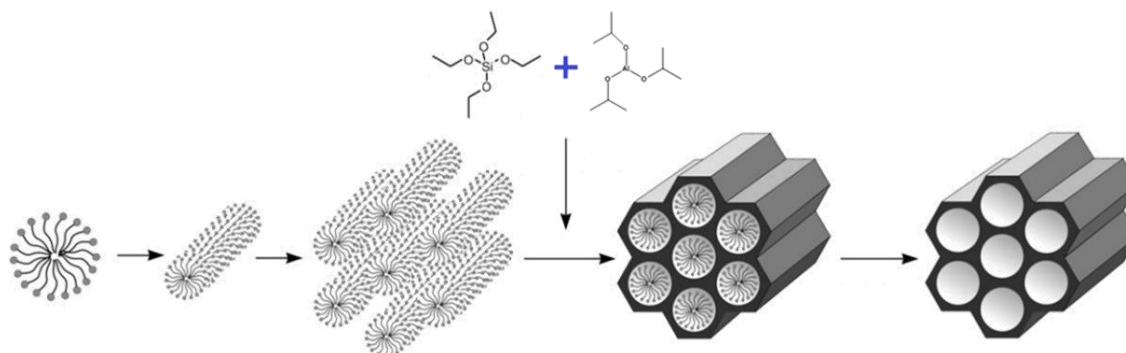


Fig. 27.

Esquema de la síntesis directa de Al-SBA-15 con la mezcla de precursores de aluminio y silicio en solución.

Tabla 3. Nomenclatura asignada para los soportes sintetizados.

Clave del soporte	Descripción
SBA-15	SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15)
SBA24	SBA-15 preparado por 24 h a 110 °C
AS70	Al-SBA-15 con la relación molar Si/Al=70
AS50	Al-SBA-15 con la relación molar Si/Al=50

4.2. Preparación de Serie 1 de catalizadores: Ni/SBA-15

Con la primera serie de catalizadores, se pretendió estudiar el efecto del método de preparación; para ello se utilizaron la impregnación húmeda incipiente con una solución acuosa de níquel, y otra con una solución de un complejo de níquel, y finalmente, se estudió un método de preparación diferente: el depósito-precipitación con urea. En todos los casos, el precursor de níquel utilizado fue el nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) y el soporte SBA-15. Análogamente, se evaluó el efecto de la carga metálica con las tres metodologías propuestas, para lo cual se prepararon catalizadores con 4 y 10 % en peso de níquel ([ANEXO 2](#)).

Impregnación incipiente húmeda – Nitrato de níquel acuoso

Para este procedimiento, se determinó el volumen de impregnación de 1 g de SBA-15 seco con agua desionizada, siendo este de 3.3 mL/g.

Con este valor, se calculó la cantidad necesaria de nitrato de níquel para depositar en 1g de soporte, el 4 % y 10 % en peso de Ni para los dos catalizadores pretendidos. Así, se prepararon las soluciones acuosas para cada concentración de níquel con las que se impregnó el soporte SBA-15. Los catalizadores se secaron a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se calcinaron para obtener catalizadores de Ni en estado oxidado, utilizando dos rampas de calentamiento, descritas en la tabla 4. Una vez secos, los catalizadores impregnados presentaron un color verde y cuando se calcinaron, los catalizadores presentaron un color gris (Fig. 28).

Tabla 4. Rampa utilizada para la calcinación de catalizadores.

Rampa	Tasa de calentamiento(°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	1	120	6
2	3	500	2

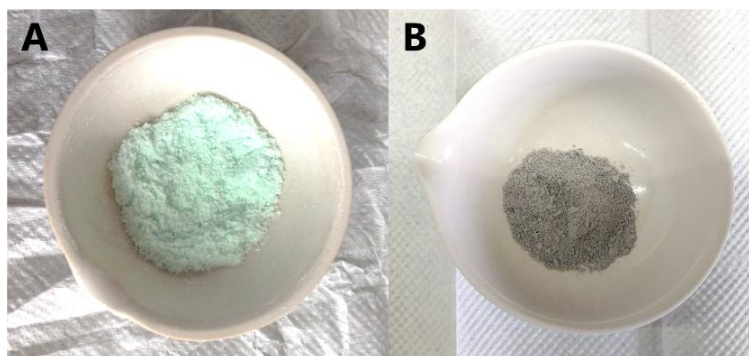


Fig. 28. Catalizadores de níquel impregnados A) seco y B) calcinado.

Impregnación incipiente húmeda – Complejo Ni:EDTA acuoso

De manera análoga, se prepararon catalizadores por impregnación incipiente húmeda cambiando la solución de impregnación acuosa de níquel, por una también acuosa, de un complejo Ni:EDTA. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$) es un agente quelante hexadentado que, en función del pH, presenta las diferentes formas desprotonadas con las cuales forma complejos con cationes metálicos, formando estructuras tipo "caja" que son muy estables (Fig. 29).

Aunque el número de sitios de coordinación depende del tamaño del catión metálico, la estequiometría para los complejos Ni:EDTA es 1:1 [121]. Tomando en cuenta el predominio de especies de EDTA en función del pH, fue necesario preparar la solución de EDTA con el pH donde la forma predominante sea la desprotonada (Y^{4-} , Fig. 30). Así, se prepararon dos soluciones Ni:EDTA diferentes de acuerdo con las cantidades necesarias para depositar 4 y 10 % en peso de Ni.

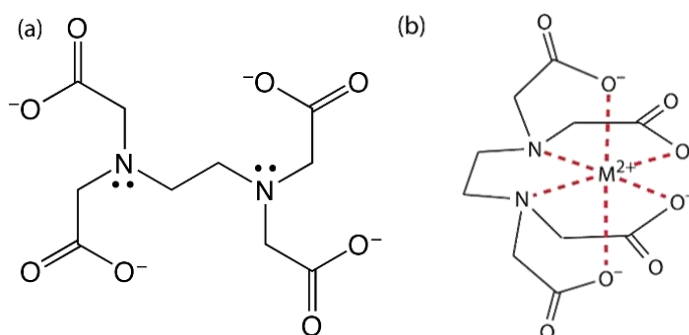


Fig. 29. Estructuras de a) EDTA en su forma desprotonada y b) en coordinación con un catión M^{2+} .

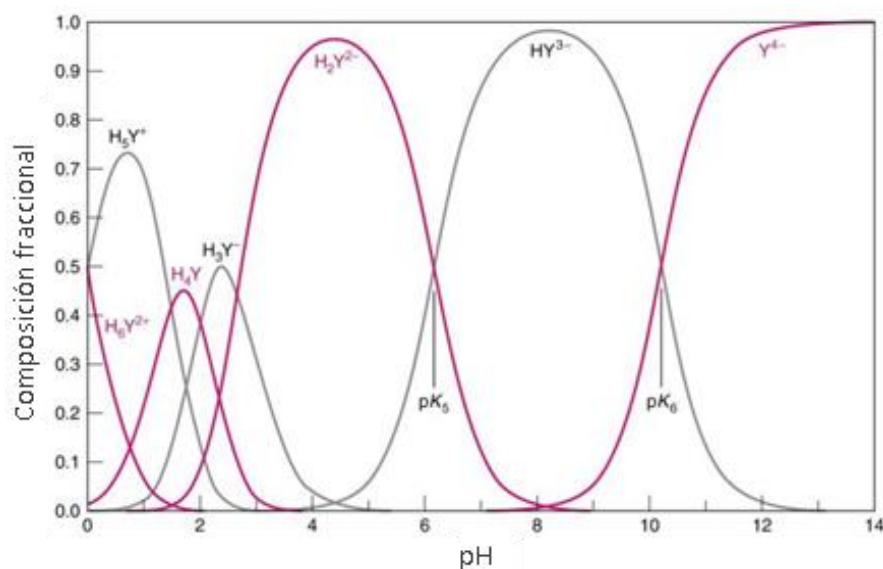


Fig. 30. Diagrama de predominio de especies de EDTA en función del pH [122].

Previamente, se realizaron los cálculos para las cantidades de precursor de níquel y de EDTA a utilizar manteniendo la relación molar 1:1 (**ANEXO 2**). En cada caso, se preparó una solución acuosa de EDTA (Aldrich) de volumen final conocido, basificando el medio con pequeñas cantidades de amoníaco acuoso (NH_4OH , Aldrich) hasta conseguir un pH de ~ 10.5 . Posteriormente, se adicionó el precursor de níquel hasta su completa disolución, con ello el pH de la solución final disminuyó hasta un valor de ~ 8.8 , por lo que, para asegurar la formación del complejo, la solución final se ajustó a $pH=9$ con la adición de amoníaco acuoso.

La formación del complejo Ni:EDTA se identificó con la coloración azul de la solución de impregnación (Fig. 31A). Posteriormente, se prepararon los catalizadores con las dos cargas de níquel, impregnando cada solución a 1 g de SBA-15 seco (Fig. 31B). Los catalizadores se secaron a temperatura ambiente por 24 h y se calcinaron para obtener catalizadores de Ni en estado oxidado, utilizando el programa descrito en la tabla 4. Una vez calcinados, los catalizadores también presentaron un tenue color grisáceo.

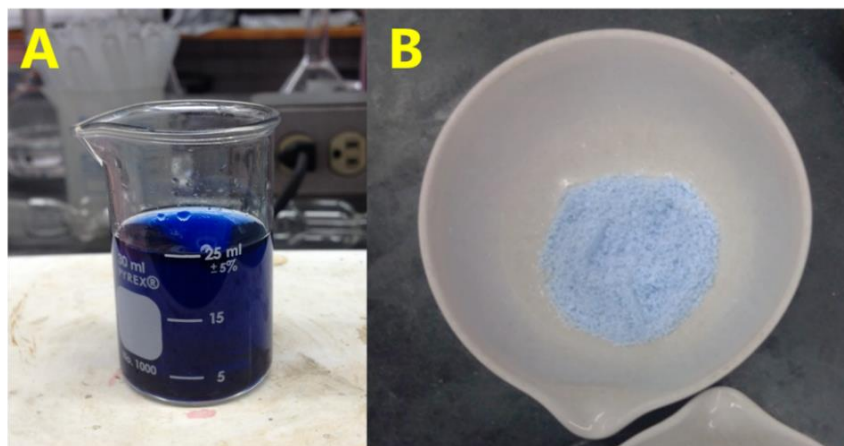


Fig. 31. A) Solución de impregnación con el complejo Ni:EDTA y B) catalizador impregnado seco.

Depósito-precipitación con urea (DP)

El depósito-precipitación de níquel en SBA-15 se adaptó del procedimiento reportado por R. Gómez y colaboradores [111]. Se prepararon 125 mL de una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.14 M con 0.02 M de ácido nítrico (HNO_3 65 %, Aldrich), luego ésta solución se dividió en 2 volúmenes: 95 mL para dispersar 0.9 g de SBA-15 seco y 30 mL para disolver urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Mallinckrodt), calculada en una proporción urea:precursor 3:1. La solución con el soporte se trasvasó a un reactor de doble pared con agua recirculante, y la temperatura se ajustó a 90 °C, que es la temperatura de hidrólisis de urea. Cuando se alcanzaron los 70 °C, la solución de níquel con urea se adicionó gota a gota mientras la temperatura seguía aumentando, manteniendo una agitación constante (Fig. 32).



Fig. 32. A) Preparación del catalizador por DP con hidrólisis de urea en un reactor de doble pared y B) recuperación del sólido por filtración.

Los tiempos estimados de deposición de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (debido a que se tiene una fuente de silicio en el soporte) fueron de 70 minutos y 170 min para 4 y 10 % en peso de Ni, respectivamente.

La temperatura se ajustó a 15 °C al término del tiempo de hidrólisis, el sólido verde se filtró de la suspensión y se lavó en tres ocasiones con 20 mL de agua desionizada caliente (~50 °C). Después, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y se calcinó con el programa de la tabla 4. La nomenclatura asignada para la primera serie de catalizadores se describe en la tabla 5.

Tabla 5. Nomenclatura de la serie 1 de catalizadores.

Clave de catalizador	Descripción
4NSIM	4 % Ni/SBA-15 preparado por impregnación incipiente húmeda con nitrato de níquel acuoso
4NSED	4 % Ni/SBA-15 preparado por impregnación incipiente húmeda con solución acuosa de complejo Ni:EDTA 1:1
4NSDP	4 % Ni/SBA-15 preparado por DPU
10NSIM	10 % Ni/SBA-15 preparado por impregnación incipiente húmeda con nitrato de níquel acuoso
10NSED	10 % Ni/SBA-15 preparado por impregnación incipiente húmeda con solución acuosa de complejo Ni:EDTA 1:1
10NSDP	10 % Ni/SBA-15 preparado por DPU

4.3. Preparación de Serie 2 de catalizadores: Ni/Al-SBA-15

En esta segunda serie, se pretendió estudiar el efecto de la modificación del soporte con la introducción de características ácidas en el desempeño de los catalizadores de níquel. Se prepararon dos catalizadores por el método de impregnación húmeda incipiente para obtener catalizadores con 4 % en peso de Ni en los soportes con las dos relaciones Si/Al propuestas (70 y 50), utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor.

Adicionalmente, se preparó un tercer catalizador con un alto contenido de níquel (10 % en peso) para determinar el efecto de la carga metálica. Para efectos comparativos, en esta serie se sintetizó un cuarto catalizador como referencia, con el soporte sin aluminio (SBA24) preparado en las mismas condiciones que los soportes AS70 y AS50. La nomenclatura para esta serie de catalizadores y el nuevo soporte de referencia se resume en la tabla 6.

Tabla 6. Nomenclatura de la serie 2 de catalizadores.

Clave de catalizador	Descripción
SBA24	Soporte SBA-15 sintetizado a 110 °C por 24 h, igual que los soportes ASX
4NS24	4 % Ni/SBA24 preparado por impregnación incipiente húmeda
4NAS70	4 % Ni/AS70 preparado por impregnación incipiente húmeda
4NAS50	4 % Ni/AS50 preparado por impregnación incipiente húmeda
10NAS50	10 % Ni/AS50 preparado por impregnación incipiente húmeda

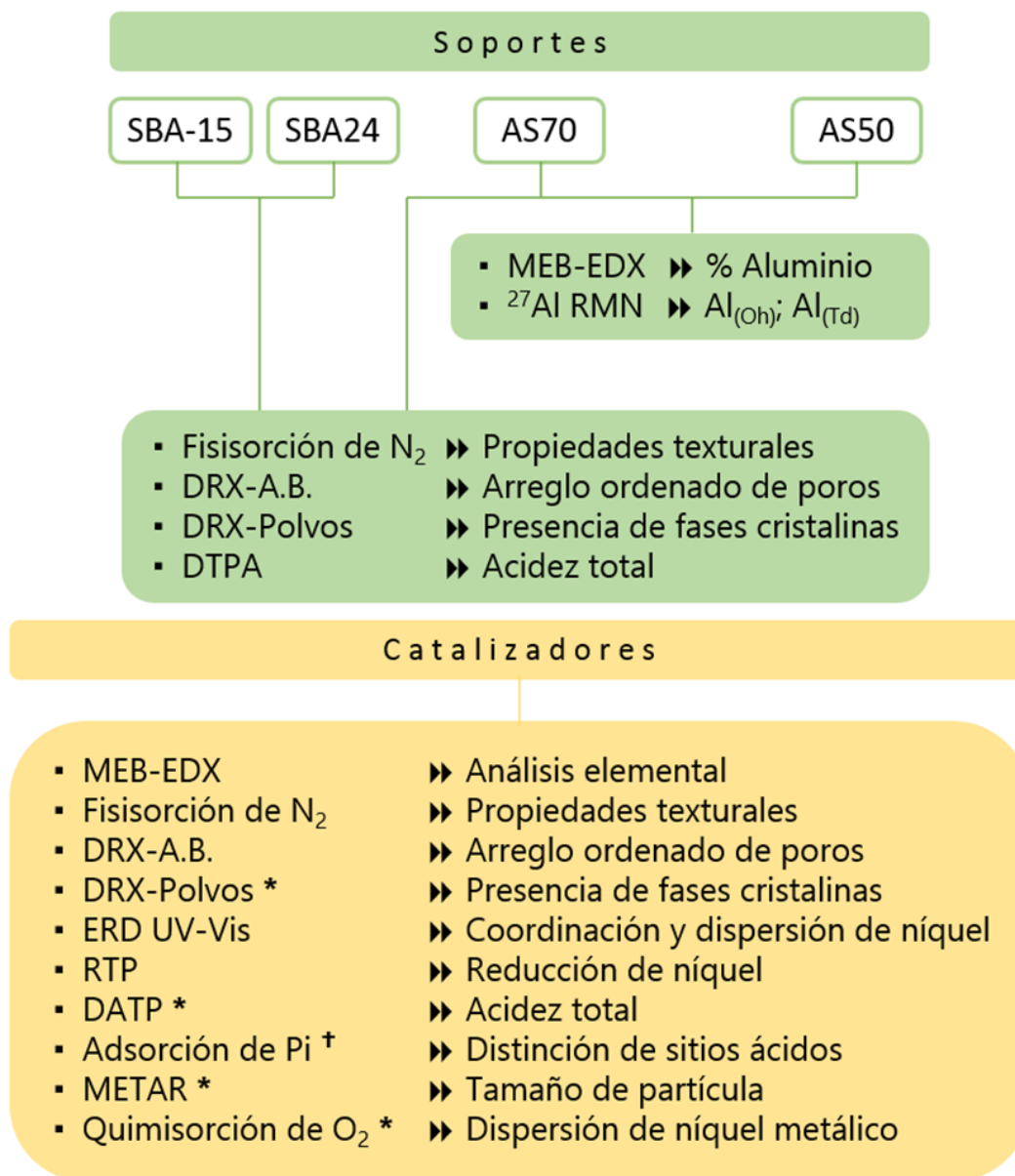
4.4. Caracterización de soportes y catalizadores

La caracterización de soportes y catalizadores se realizó tanto en estado oxidado como reducido utilizando diferentes técnicas, siguiendo el esquema descrito en la figura 33.

Para la **fisorción de nitrógeno**, se utilizó un analizador automático Micromeritics ASAP 2020. Las mediciones se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (~197.5 °C). Cerca de 50 mg de cada muestra fueron previamente desgasificados a 270 °C por 6 h ($P < 10^{-1}$ Pa). El área superficial específica se calculó por el método BET (S_{BET} , **ANEXO 3**); el volumen total de poro (V_p) se determinó de la adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98; la distribución de tamaños de poro se obtuvo de las isothermas de adsorción-desorción con el método BJH (**ANEXO 4**); los diámetros de mesoporo que se reportan corresponden al valor máximo observado en las distribuciones de tamaño de poro obtenidos tanto en adsorción como en desorción de nitrógeno y, finalmente, los valores de área de microporo (S_μ) se estimaron utilizando la correlación de t-Harkins & Jura (método t-plot).

En el caso de difracción de rayos X de polvos (**DRX**), se utilizó un equipo Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y una velocidad de goniómetro de $1^\circ (2\theta)/\text{min}$; grabando datos de reflexión en un intervalo de 3 a $80^\circ (2\theta)$. Particularmente, para la difracción de rayos X de polvos en ángulos bajos (**DRX-A.B.**) se utilizó un equipo Bruker D8 Advance, grabando datos en el intervalo de 0.6 a $3.5^\circ (2\theta)$ usando pequeñas aperturas de divergencia y dispersión de 0.05° .

La espectroscopía de reflectancia difusa (**ERD**) se realizó en un equipo UV-Vis Varian Cary 100 Conc. equipado con la celda de reflectancia para sólidos, utilizando politetrafluoroetileno como referencia.



* Estado reducido

† Para los catalizadores soportados en ASX

Fig. 33. Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de ^{27}Al (**RMN**) se obtuvieron en un equipo Varian/Agilent 600 con rotores de ZrO_2 (diámetro= 4.2 mm) a 22 °C usando una frecuencia fuente de 78.2 MHz.

Las mediciones de reducción a temperatura programada (**RTP**) se realizaron en un analizador automático Micromeritics AutoChem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). Cerca de 50 mg de cada muestra fueron pretratados *in situ* en un reactor de cuarzo a 400 °C durante 2 h en flujo de aire y después, enfriadas a temperatura ambiente en flujo de argón.

Para la etapa de reducción, se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C en un intervalo de 50 a 1000 °C con un flujo de mezcla H₂:Ar 10:90 mol:mol de 50 mL/min. Del área bajo la curva en el pico de reducción, se determinó el consumo de hidrógeno en cada catalizador.

En este mismo equipo, se realizó la desorción de amoníaco a temperatura programada (**DATP**). Aquí, cerca de 50 mg de cada muestra fueron pretratados *in situ* a 500 °C por 30 min en un flujo de helio con el objetivo de remover agua y otros contaminantes; posteriormente, las muestras se enfriaron a 120 °C y a esta temperatura, se pusieron en contacto con una mezcla de NH₃:He 10:90 mol:mol durante 30 min y finalmente, purgadas con un flujo de helio a 20 mL/min durante 30 min. La desorción de amoníaco se realizó en flujo de helio a 50 mL/min desde 120 °C hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 mL/min. Al terminar el calentamiento, la muestra se mantuvo a 500 °C por 30 min para finalizar la desorción de amoníaco.

Las mediciones de adsorción de piridina (**Adsorción de Pi**) por espectroscopia infrarroja se determinaron en un aparato Spectrum One FT-IR (Perkin-Elmer Inc.) equipado con ventanas de KBr. Una vez que se preparó la celda hermética con la muestra, se adicionaron cerca de 70 µL de piridina, permitiendo su adsorción durante 15 min hasta saturar la muestra. Después, las muestras se desgasificaron mediante vacío para remover el exceso de piridina. Finalmente, las muestras se trataron desde 50 °C hasta 400 °C y el espectro de IR se registró *in situ* a una resolución espectral de 4 cm⁻¹, usando una velocidad de barrido de 2 cm/s hasta 50 barridos. En todos los casos, los sitios de piridina protonada corresponden a sitios ácidos Brønsted (~1540 cm⁻¹) y la adsorción de piridina corresponde a sitios ácidos Lewis (~1450 cm⁻¹).

El análisis químico se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de rayos X (**MEB-EDX**) en un equipo JEOL 5900 LV con sistema analítico Oxford Isis.

La caracterización de tamaño de partícula de níquel metálico y estructura de soportes se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (**METAR**), utilizando heptano como agente de dispersión de los catalizadores reducidos, colectando la muestra en rejillas recubiertas de carbono en un equipo JEOL 2010 (resolución de 1.9 Å).

Finalmente, los experimentos de **quimisorción de O₂** se realizaron en un sistema de reacción que consta de un reactor tubular de cuarzo, horno con control de temperatura, válvulas de control de flujo de gases y válvula de inyección de pulsos con un volumen calibrado de 1 mL. Este sistema está acoplado a un espectrómetro de masas HPR-20 de HIDEN Analytical. Previo a la Quimisorción, 0.1 g de cada catalizador fueron reducidos *in situ* a 400 °C por 2 horas utilizando un flujo de 60 mL/min de hidrógeno puro (Grado cromatográfico 99.998 %), y purgados durante 30 minutos con un flujo de argón (30 mL/min).

Posteriormente el sistema se enfrió a 25 °C manteniendo el flujo de argón. La quimisorción se realizó a 25 °C mediante pulsos de una mezcla de 5:95 H₂:Ar. La cuantificación del O₂ adsorbido químicamente por la muestra se realiza mediante espectrometría de masas siguiendo la señal del O₂ (m/z= 32).

4.5. Evaluación catalítica

Antes de realizar las pruebas de actividad, los catalizadores fueron activados *ex-situ* en un reactor de vidrio en forma de "u" sobre un plato poroso (Fig. 34A), mediante la reacción de reducción de níquel presente en el catalizador en un flujo de H₂:Ar 30:70 mol:mol a 400 °C durante 4 h a presión atmosférica, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Posteriormente, la evaluación catalítica se realizó en un reactor batch de 300 mL de acero inoxidable, con controlador de temperatura marca Parr 4848 equipado con tacómetro (Fig. 34B). Cada reacción se realizó durante 6 horas, tomando alícuotas de 0.5 mL cada 15 min en la primera hora, cada 30 min en la segunda hora y posteriormente cada hora. Las alícuotas se analizaron y cuantificaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 con detector de ionización de flama y una columna capilar no polar de metil siloxano HP-1 (50 m x 0.32 mm de diámetro interno y 0.52 µm de espesor). La identificación de productos se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890 A acoplado a un detector de masas 5975C.

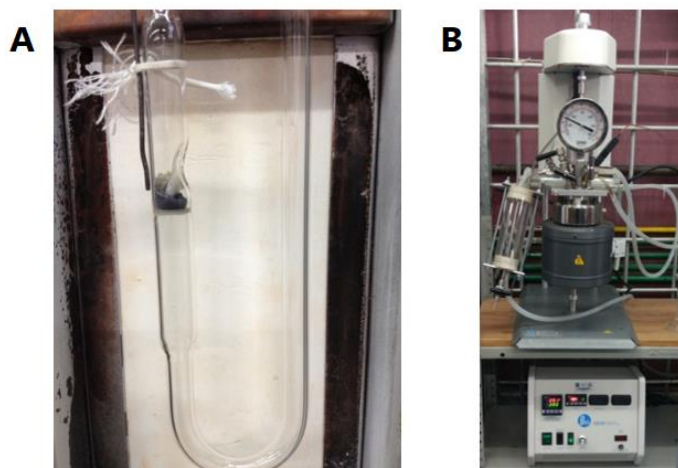


Fig. 34. A) Reactor de vidrio usado para la activación de catalizadores y B) Reactor batch empleado en las reacciones para la evaluación catalítica.

Para la reacción de hidrogenación, se preparó una solución de naftaleno (99 %, Aldrich) 0.06 M, utilizando hexadecano (99.5 %, Aldrich) como disolvente.

Para cada prueba, se utilizaron 50 mL de una solución de naftaleno 0.06 M, 100 mg de catalizador activado y una carga inicial de 5.0 MPa de hidrógeno. Las condiciones de reacción fueron: 300 °C, velocidad de agitación a 500 rpm y el tiempo de reacción de 6 h. En la reacción de hidrogenación, se preparó una solución de anisol (99%, Aldrich) 0.36 M, utilizando hexadecano (99.5 %, Aldrich) como disolvente. Para cada prueba, se utilizaron 50 mL de solución de anisol 0.36 M, 100 mg de catalizador activado y una carga inicial de 3.5 MPa de hidrógeno. Las condiciones de reacción fueron: 280 °C, velocidad de agitación a 500 rpm y el tiempo de reacción de 6 h.

5. Efecto de la variación de carga metálica y método de preparación en catalizadores Ni/SBA-15 para las reacciones modelo de HID e HDO

5.1. Caracterización de catalizadores de Ni/SBA-15 oxidados

5.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía (MEB-EDX)

El contenido de níquel depositado en cada catalizador sintetizado se estimó mediante el análisis químico por microscopía electrónica de barrido. Derivado del análisis semicuantitativo, los resultados, así como el error asociado a las mediciones, se presenta en la figura 35. Se puede observar que, en todos los casos, el valor promedio de contenido de níquel determinado es consistente con el valor propuesto de 4 y 10 % en peso.

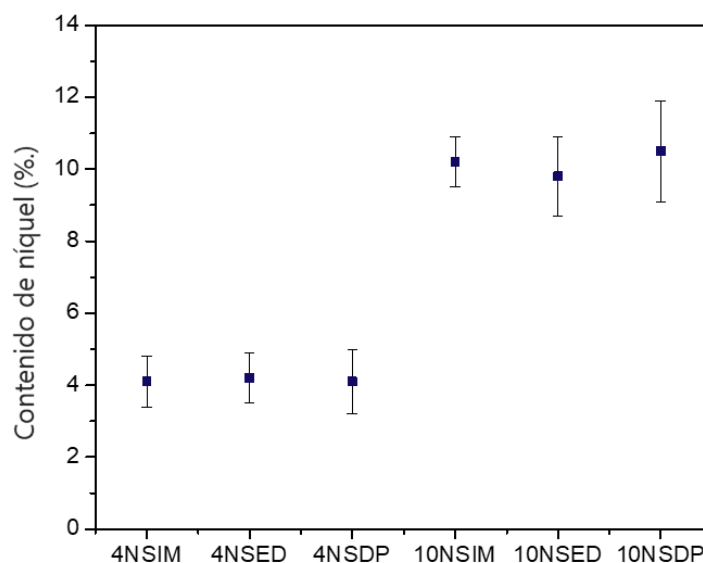


Fig. 35. Determinación del contenido de níquel en la primera serie de catalizadores mediante MEB-EDX.

5.1.2. Fisorción de N₂

Se empleó la fisorción de nitrógeno para determinar las características texturales del soporte SBA-15 y sus catalizadores en estado oxidado. Todos los materiales, presentaron una isoterma tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, correspondiente a sólidos mesoporosos (Fig. 36A y B). El material SBA-15 presentó un ciclo de histéresis H1, asociado a poros con canales cilíndricos de tamaño y forma uniforme [123]. Se observó que, con ambos contenidos metálicos, la forma de la isoterma del soporte se conservó en los catalizadores.

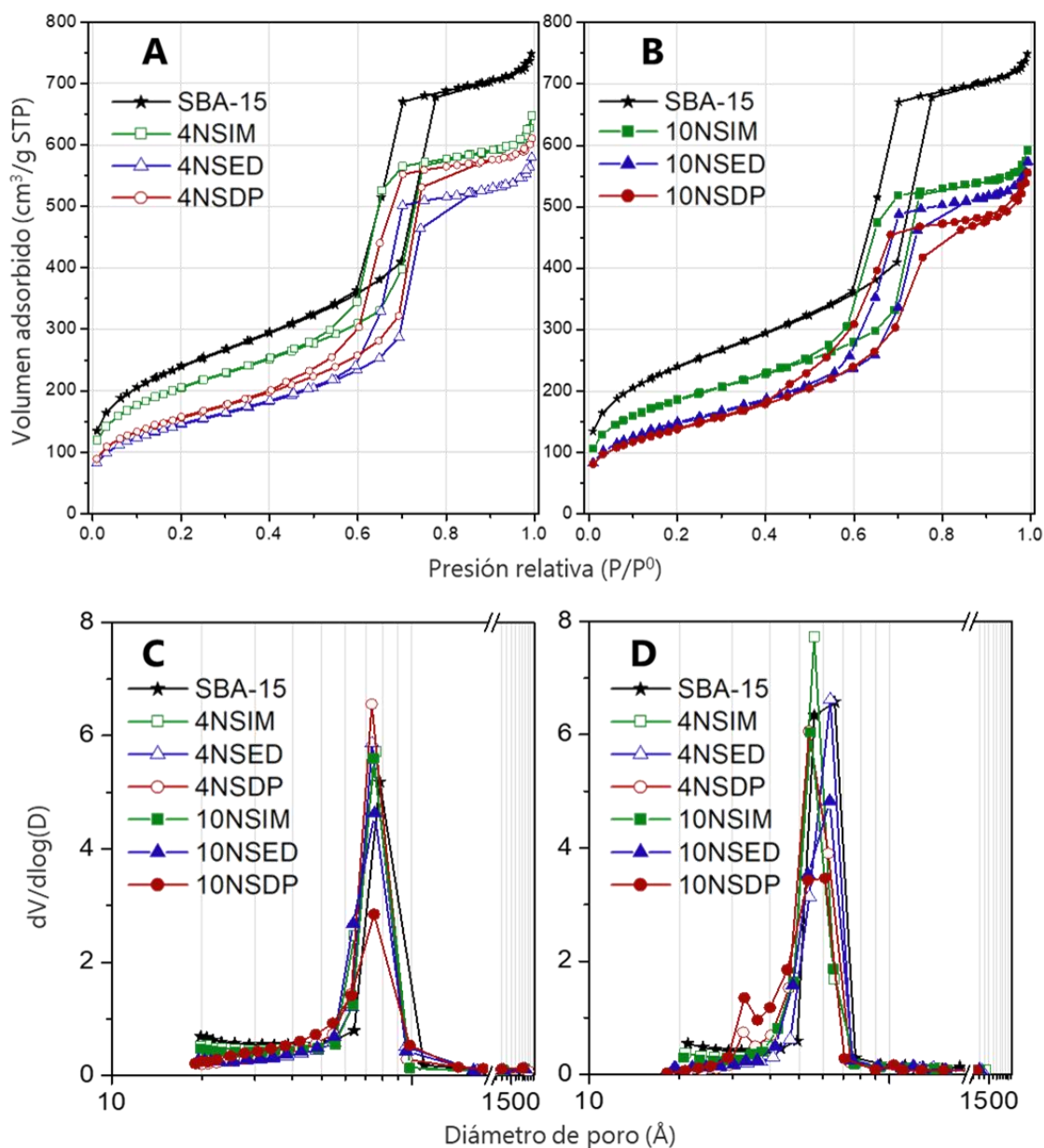


Fig. 36. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte SBA-15 y los catalizadores sintetizados con A) 4 % y B) 10 % de níquel. Distribución de tamaños de poro de C) adsorción y D) desorción.

Se obtuvo que con las metodologías ED y DP, el volumen adsorbido de nitrógeno fue menor al del catalizador preparado por IM, esto quiere decir que las propiedades texturales se afectaron y disminuyeron debido a la disolución parcial del soporte por efecto de la solución básica de impregnación en el caso de ED y debido a la liberación controlada de grupos OH^- que aumentaron el pH del medio en el caso de DP [111], ya que la disminución de las propiedades texturales fue mayor a la esperada debido al aumento de densidad del material por la incorporación de níquel. Los catalizadores preparados por DP presentaron un ciclo de histéresis H1 distorsionado, atribuido a la generación de poros más pequeños asociados a la estructura laminar de la fase filosilicato de níquel [106].

En las gráficas C y D de la figura 36 se muestra la distribución de tamaños de poro (diámetros) de adsorción y desorción. Estos diámetros corresponden al valor del máximo registrado en el gráfico de distribución de tamaños de poro, y son distintos debido a la irregularidad del tamaño de poro a lo largo del canal, siendo el diámetro de adsorción el correspondiente al interior del poro y el de desorción, el diámetro en la entrada al poro. En esta serie de catalizadores se observó que la distribución de tamaños de poro de adsorción es monomodal y similar en todos los catalizadores (Fig. 36C); mientras que, en los catalizadores preparados por DP durante la desorción se identificó un pico adicional en 33 Å, corroborando la generación de poros más pequeños (Fig. 36D). Las propiedades texturales de la primera serie de catalizadores se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Propiedades texturales de la primera serie de catalizadores.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
SBA-15	861	129	1.12	0.049	78	61
4NSIM	737	121	0.94	0.047	76	56
4NSED	523	51	0.85	0.017	74	63
4NSDP	561	59	0.91	0.021	74	33; 54
10NSIM	664	99	0.86	0.038	75	55
10NSED	530	51	0.83	0.018	75	63
10NSDP	496	37	0.79	0.012	75	33; 57

Los catalizadores preparados por IM presentaron un área BET 14 y 23 % menor que el soporte SBA-15 con el 4 y 10 % de Ni, respectivamente. Mientras que, con la preparación ED el área BET se redujo en un 39 % sin variación significativa conforme al contenido de níquel; no así lo observado con la preparación por DP, donde la disminución del área BET fue del 35 y 42 % para el 4 y 10 % de Ni depositado, respectivamente.

Las preparaciones por ED y DP comparten la característica de ocurrir en medio básico, donde la exposición y el incremento del pH en función del tiempo de hidrólisis característicos del método DP, presentó mayores afectaciones en la preservación de las propiedades texturales del soporte. Pese al tratamiento en medio básico y la incorporación de hasta el 10 % de níquel, los catalizadores aún presentan buenas propiedades texturales para una reacción catalítica.

5.1.3. Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos y Altos (DRX)

Se realizó la Difracción de rayos X de Polvos de Ángulos Bajos ($0.6-3^\circ 2\theta$) para verificar el arreglo de poros bidimensional (Fig. 37). El patrón de difracción de SBA-15 (Fig. 38) denota tres reflexiones a 0.8 , 1.5 y $1.7^\circ 2\theta$, asignadas a los planos (100), (110) y (200), respectivamente, y relacionados con la simetría de grupo $p6mm$ para unidades con arreglo hexagonal [124].

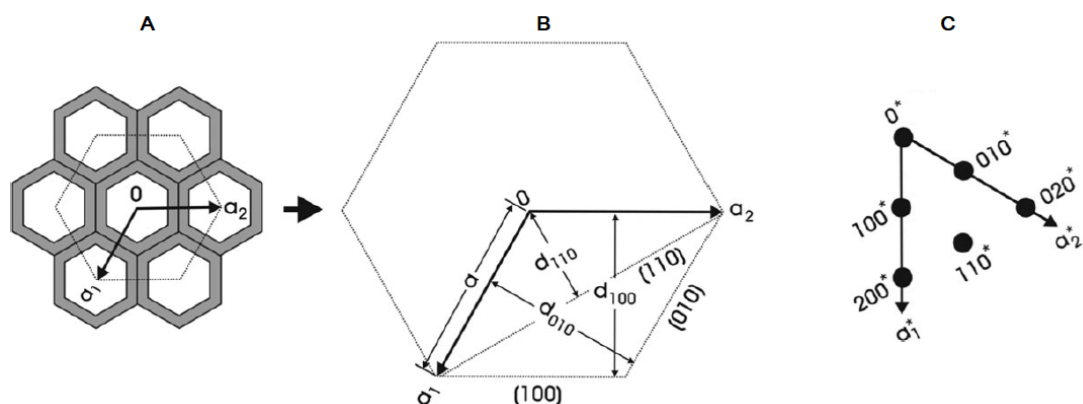


Fig. 37. Cristalografía de los mesoporos coordinados hexagonalmente en dos dimensiones. **A)** Celda unitaria hexagonal definida por los vectores a_1 y a_2 . **B)** Vista extendida de (A) que contiene el parámetro de red a , tres planos (100), (010) y (110) con sus respectivas distancias interplanares d_x . **C)** Red recíproca correspondiente definida por a_1^* y a_2^* y los puntos de difracción 100^* , 010^* y 110^* [124].

Las tres reflexiones asociadas a los planos (100), (110) y (200) se mantuvieron en todos los catalizadores sintetizados, indicando que, aunque las propiedades texturales disminuyeron por efecto de una disolución parcial a pH básico, el ordenamiento de los poros se conservó. A diferencia del soporte SBA-15, los catalizadores presentaron un corrimiento del pico principal (100) a mayores ángulos de difracción ($\sim 0.91^\circ 2\theta$), indicando una contracción de la mesoestructura durante la calcinación de los catalizadores [125].

La relación entre la distancia interplanar d de un sistema hexagonal y la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) está dada por la Ec. 4; siendo hk los índices de Miller y, a y c los parámetros de celda del sistema hexagonal [126]. Si se considera el plano (100) para determinar el parámetro de celda a_0 , la ecuación 4 se simplifica a la ecuación 5.

Calculando el parámetro de celda a_0 , se determinó el valor de espesor de pared de SBA-15, (δ , Ec. 6), restando el valor de diámetro de poro obtenido por fisorción de nitrógeno (D_{ads}). Los resultados se presentan en la tabla 8.

$$\frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$a = \frac{2d}{\sqrt{3}} ; \quad a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\delta = a_0 - D_{ads} \quad (\text{Ec. 6})$$

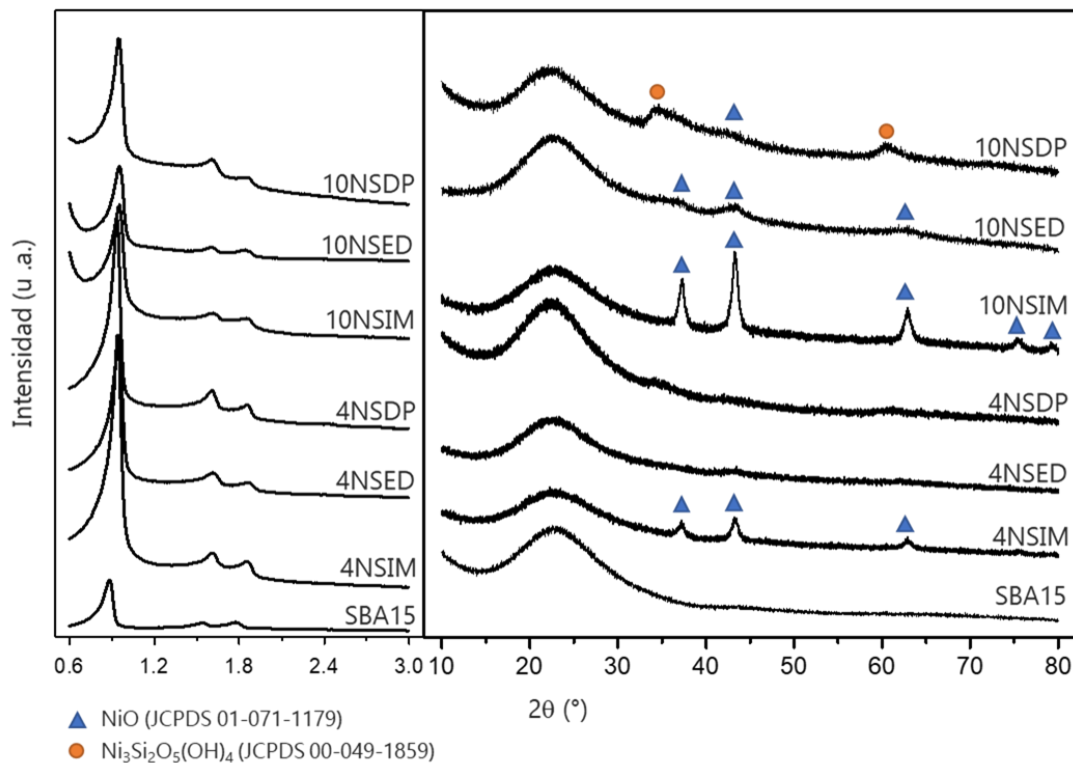


Fig. 38. Difractogramas de rayos X de polvos en ángulos bajos y altos de la primera serie de catalizadores sintetizados.

Tabla 8. Parámetros de celda y espesor de pared de SBA-15 y sus catalizadores.

Muestra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	D_{ads} (nm)	δ (nm)
SBA-15	10.0	11.5	7.8	3.7
4NSIM	9.4	10.8	7.6	3.2
4NSED	9.3	10.7	7.4	3.3
4NSDP	9.4	10.8	7.4	3.4
10NSIM	9.3	10.7	7.5	3.2
10NSED	9.3	10.7	7.5	3.2
10NSDP	9.3	10.7	7.5	3.2

Estos resultados indican que la contracción de estructura de SBA-15 observada en los catalizadores es consistente con la disminución del espesor de pared después de la calcinación a 500 °C. Además, al no incrementar el valor de δ en los catalizadores, se obtuvo que la deposición de níquel ocurrió primordialmente fuera de los mesoporos de SBA-15.

Por otro lado, los patrones de difracción en ángulos altos muestran para el soporte y los catalizadores, una banda ancha entre 15 y 30 ° (2θ), característica de la sílice amorfa [127]. En bajos contenidos metálicos, las metodologías ED y DP favorecieron la dispersión de níquel ya que no se observaron reflexiones de cristales de óxido de níquel de tamaño superior a 5 nm, como en el caso del catalizador 4NSIM. Mientras que, con altos contenidos de níquel, las reflexiones a 37.2, 43.3, 62.9, 75.4 y 79.3 ° 2θ identificadas en los catalizadores 10NSIM y 10NSED corresponden a la fase cristalina de óxido de níquel (NiO, JCPDS 01-071-1179) (**ANEXO 4**) (Fig. 38). Caso particular, el catalizador 10NSDP presentó dos reflexiones a 34.3 y 60.6 ° 2θ asociadas a la fase de filossilicato de níquel ($\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS 00-049-1859) (**ANEXO 4**) además de una reflexión a 43.3 ° 2θ relacionada con la fase NiO.

Mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 7) y con el pico a 43.3 ° 2θ correspondiente al plano (200) de NiO, se pudo estimar el tamaño de cristal promedio. Así, los tamaños de cristal calculados se reportan en la tabla 9. En general, puede verse que la relación entre el estrecho de pico y el tamaño de cristal es inversa. Los tamaños de cristal de óxido de níquel calculados indican que con la metodología de ED y DP se obtuvieron tamaños de cristal de óxido de níquel pequeños (5-6 nm).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde τ es el tamaño principal del dominio cristalino ordenado; K es un factor de forma adimensional (0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), β es el ancho de pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) después de restar el ancho de línea del instrumento (0.12) y θ es el ángulo de Bragg. Con ambas metodologías ED y DP, se propició la dispersión de níquel aún en contenidos metálicos altos; caso contrario de los catalizadores preparados por IM, donde la fase de NiO tiende a aglomerarse incrementando el tamaño de cristal.

Tabla 9. Tamaño de cristal de NiO en los catalizadores de la primera serie que presentaron esta fase.

Catalizador	2θ (°)	FWHM (° 2θ)	τ (nm)
4NSIM	43.3	0.80	12.5 ± 0.4
10NSIM	43.3	0.72	14.2 ± 0.3
10NSED	43.3	1.58	5.9 ± 0.6
10NSDP	43.3	1.71	5.4 ± 0.6

5.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)

Esta técnica se utilizó para determinar la coordinación de níquel en los catalizadores oxidados y esbozar el grado de dispersión en SBA-15. Los espectros de reflectancia se muestran en la figura 39. El soporte SBA-15 no presentó ninguna señal importante en el intervalo de 200-800 nm. En los catalizadores preparados por IM, la reflectancia en 200-350 nm se asocia a la transferencia de carga ligante-metal (LMCT por sus siglas en inglés), que va de los orbitales 2p de oxígeno a los orbitales E_g de NiO en coordinación octaédrica (Fig. 40) [128].

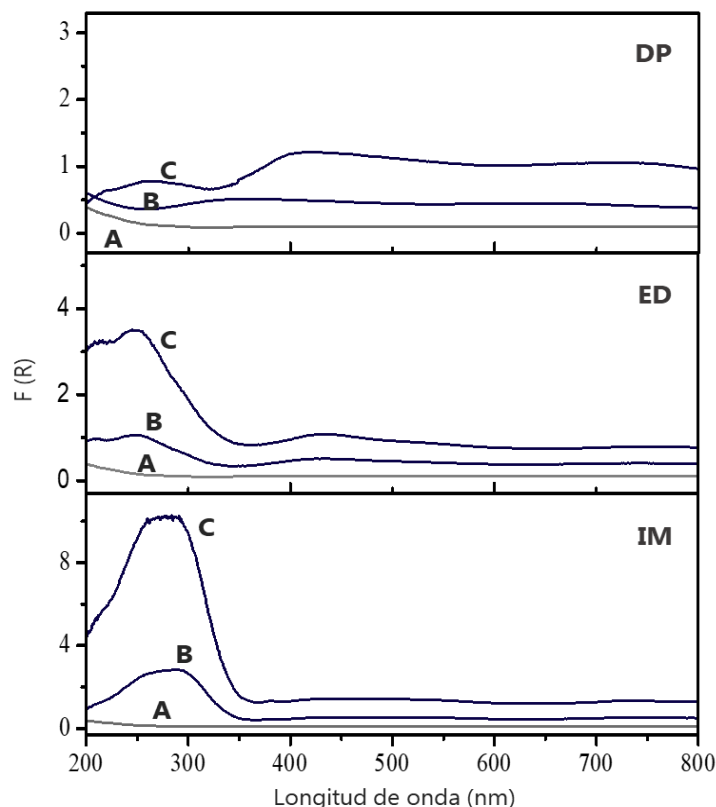


Fig. 39. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del (A) soporte SBA-15 y los catalizadores preparados con (B) 4 % y (C) 10 % en peso de níquel.

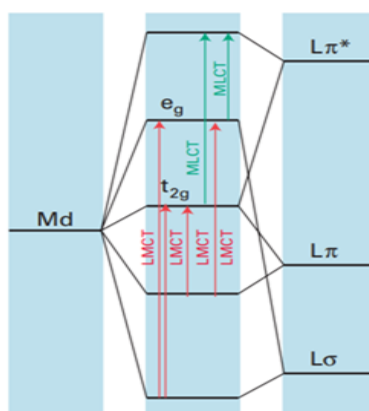


Fig. 40. Transiciones de transferencia de carga en un complejo octaédrico [129].

Se observó que un incremento en la cantidad de níquel conlleva un aumento de la intensidad de reflectancia y, además, que la aparición de bandas a 420 y 725 nm confirma la geometría octaédrica de las especies de óxido de níquel. En los catalizadores preparados por ED, se distinguen tres señales en 249, 434 y 748 nm, correspondiendo la primera transición a la transferencia de carga de los orbitales 2p de oxígeno a los orbitales Eg de NiO y las dos últimas transiciones, a las transferencias de carga ligante-metal permitidas ${}^3A_{2g} ({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$ y ${}^3A_{2g} ({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$, respectivamente, para níquel en coordinación octaédrica [130]. Finalmente, en los catalizadores preparados por DP se detectaron reflectancias a 263, 384 y 650 nm, principalmente en el catalizador con 10 % de níquel. En estos catalizadores, dado que se tiene la fase de filosilicato de níquel y corroborando con estudios previos, estas bandas desplazadas también pueden asociarse a níquel en coordinación octaédrica.

Adicionalmente, se calculó energía de borde de absorción asociada a partir de los gráficos de $[F(R) \cdot E]^2$, ajustando una línea recta en la zona de baja energía e interceptando con el eje de las abscisas. El valor de E se determinó con la ecuación 8, donde h es la constante de Planck expresada en eV (4.136×10^{-15}), c es la velocidad de la luz en el vacío ($2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) y λ es la longitud de onda (m). El valor de la energía de borde se relaciona con la dispersión de níquel, tomando como referencia el valor de NiO en fase volumétrica [131]. Entre mayor sea el valor de energía de borde, las especies de NiO se encontrarán más dispersas. Los gráficos de energía de borde se encuentran en la figura 41 y los valores obtenidos en la tabla 10.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Ec. 8})$$

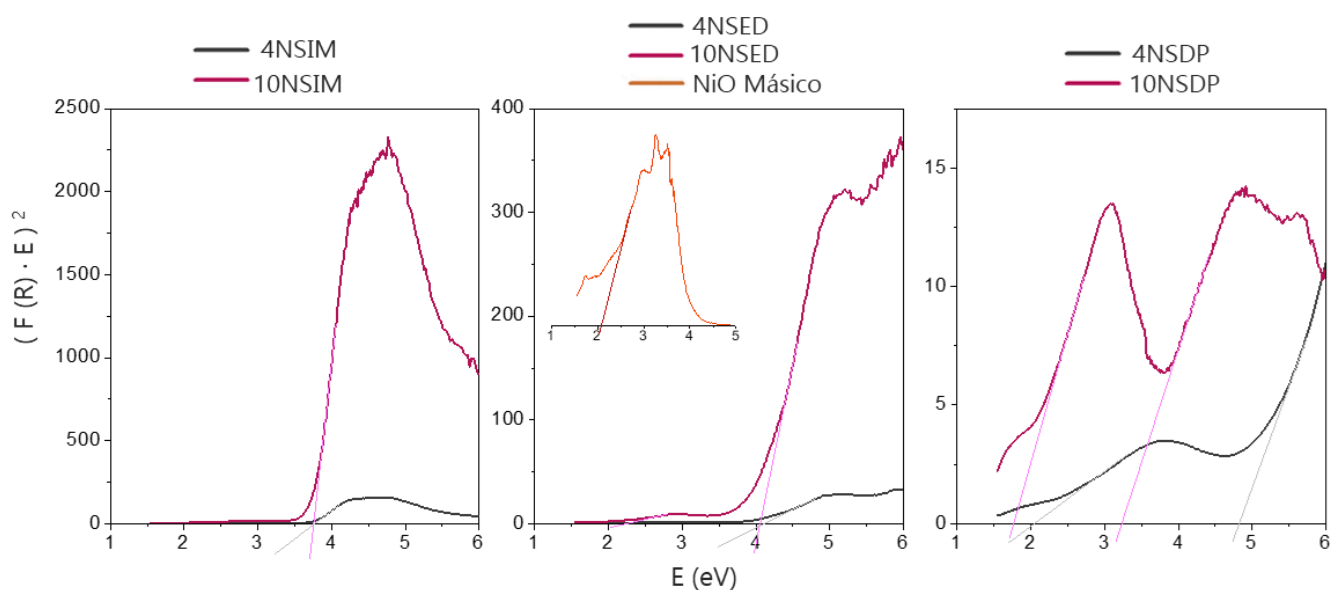


Fig. 41. Borde de absorción y determinación gráfica de la energía de borde en los catalizadores Ni/SBA-15.

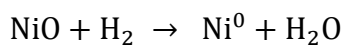
Tabla 10. Energía de borde de NiO en la primera serie de catalizadores y NiO másico.

Catalizador	E _g (eV)
NiO másico	2.1
4NSIM	3.8
4NSED	4.0
4NSDP	4.8; 2.1
10NSIM	3.7
10NSED	4.1; 2.3
10NSDP	3.2; 1.8

Los catalizadores preparados por IM presentaron prácticamente el mismo valor de E_g considerando el error experimental asociado (~ 4 %), y a la vez, un valor más alto que el NiO másico, indicando que el uso del material soporte favoreció la dispersión de la fase activa. Por otro lado, los catalizadores preparados por ED presentaron un valor de E_g de 4.0 eV indicando una mayor dispersión de NiO que en los catalizadores preparados por IM y, adicionalmente, en el catalizador 10NSED se obtuvo una señal con una energía de borde de 2.3 eV, relacionada con una aglomeración de especies de NiO dado el alto contenido metálico. Mientras que, en los catalizadores preparados por DP se obtuvo un comportamiento diferente. En primera instancia, cada catalizador presentó dos valores de E_g asociados tanto a las especies de NiO (aglomeradas) como los correspondientes a la fase de filosilicato, presentando estos últimos el valor más bajo de energía de borde dado que los átomos de níquel se encuentran confinados en la fase de filosilicato y este valor disminuyó con el aumento de contenido de níquel en el catalizador. Además, cuando el contenido de níquel se incrementó, los valores de E_g disminuyeron, indicando una mayor aglomeración tanto de especies NiO como en la formación del filosilicato con altos contenidos metálicos. Estas observaciones permitieron establecer que las metodologías ED y DP favorecieron la dispersión de especies de níquel principalmente, a bajos contenidos metálicos. Mientras que, en contenidos metálicos altos, la preparación con EDTA permitió una buena dispersión de fase activa. Resultados que soportan lo observado por DRX, obteniendo mayor dispersión de níquel en catalizadores oxidados con bajos contenidos metálicos por las preparaciones con EDTA y por DPU.

5.1.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores sintetizados se presentan en la figura 42. Los catalizadores con 4 % en peso de Ni presentaron menor consumo de H₂ (representado con el área bajo la curva) que los de 10 %, de acuerdo con la relación estequiométrica de reducción de níquel (Ec. 9). Dado que esta reacción ocurre en una sola etapa, la interpretación de los picos está en función del grado de aglomeración de especies de níquel.



(Ec. 9)

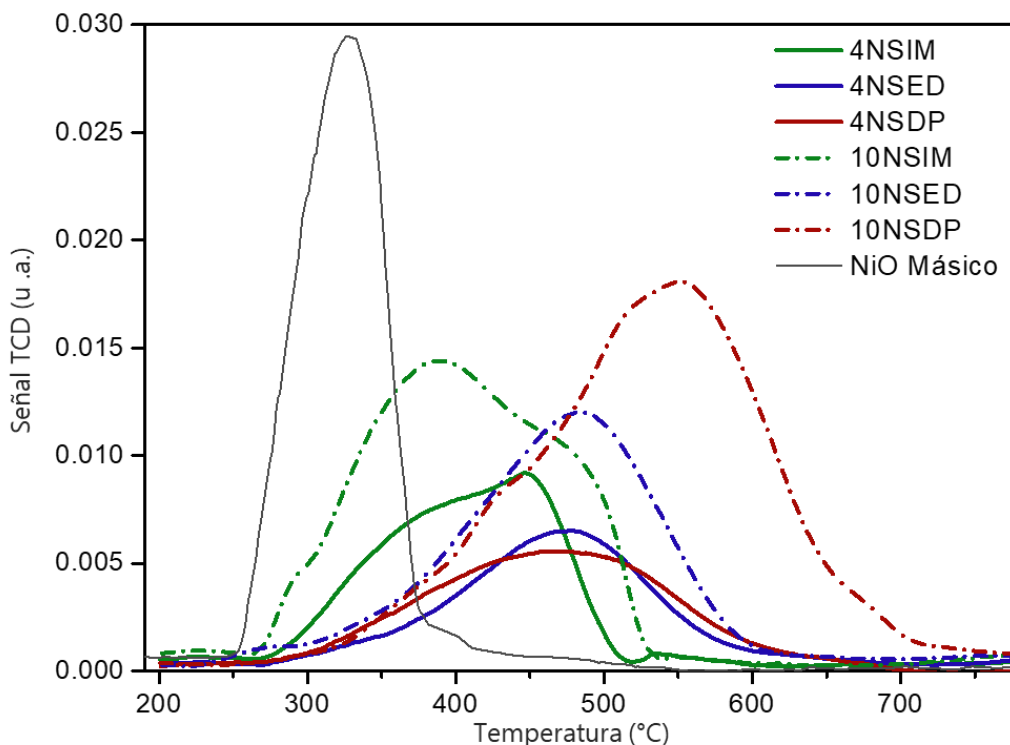


Fig. 42. Perfiles de reducción de los catalizadores calcinados, con 4 % (línea continua) y 10 % en peso (línea punteada) de níquel, preparados por IM (verde), ED (azul) y DP (rojo).

Como referencia, se obtuvo el perfil de reducción de NiO sin soportar (másico), encontrando un pico estrecho con el máximo de la temperatura de reducción en 329 °C. Con la serie de catalizadores preparados, en general se obtuvieron perfiles de reducción amplios y con temperaturas de reducción más altas que NiO másico, indicando que hay una interacción metal-soporte que es más alta con algunos métodos de preparación en particular.

Los catalizadores impregnados presentaron al menos, tres diferentes contribuciones correspondientes a especies de níquel con un intervalo amplio de tamaños que se reducen a temperaturas entre 280 y 500 °C. En este caso, las especies que se reducen a baja temperatura coinciden con los de NiO másico, por lo que, en estos catalizadores, las primeras especies que se reducen son los cristales de NiO localizados en la superficie externa de SBA-15. Mientras que las especies que se reducen a mayor temperatura presentaron mayor interacción con el soporte o bien, de especies de NiO localizadas en el interior de la estructura mesoporosa [132].

Los catalizadores preparados por ED mostraron un perfil similar en ambos contenidos de níquel, con una temperatura de reducción de 475 y 482 °C para 4NSED y 10NSED, respectivamente.

Los picos de reducción simétricos obtenidos en estos catalizadores señalan una distribución homogénea de especies de NiO con similar grado de aglomeración, además, el incremento en la temperatura de reducción señala una mayor interacción metal-soporte que en el caso de los catalizadores impregnados. Finalmente, los catalizadores preparados por DP presentaron mayor diferencia en cuanto al contenido de níquel. El catalizador 4NSDP presentó un pico de reducción, aunque ligeramente más ancho, similar al del catalizador 4NSED; indicando una mayor presencia de especies reducibles en el primer caso. Por otro lado, el catalizador 10NSDP presentó un aumento importante en la temperatura de reducción hasta 549 °C, asociado a la alta interacción metal-soporte debido a la formación del filosilicato.

Teniendo la relación estequiométrica y el consumo de hidrógeno en cada catalizador, se calculó el grado de reducción de NiO (α) en cada catalizador de acuerdo con la ecuación 10. La tabla 11 muestra los consumos de hidrógeno calculados para cada catalizador, así como el grado de reducción α . Se observó que el grado de reducción disminuye con el aumento de contenido de níquel, donde los catalizadores preparados por ED presentaron los valores de reducibilidad más bajos en comparación con las otras metodologías. Esto está en concordancia con la fuerte interacción metal-soporte que se observó con las temperaturas de reducción.

También, en la tabla 11 se observa que los catalizadores preparados por DP presentaron los valores de reducibilidad más altos debido a la alta dispersión de fase de filosilicato. Sin embargo, estos valores comprenden el consumo en todo el intervalo de temperatura de medición; por lo que es importante remarcar que la temperatura de activación de catalizadores es importante para tener en cuenta en cuál de ellos se tiene mayor cantidad de especies reducibles (de acuerdo con el máximo de la temperatura de reducción).

$$\alpha = \frac{(\text{Consumo de H}_2 \text{ experimental} - \text{Consumo de H}_2 \text{ del soporte})}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Tabla 11. Composición química y consumo de hidrógeno de la primera serie de catalizadores.

Catalizador	Contenido de níquel (%)	Consumo de H ₂ (mmol/g)		α
		Experimental	Teórico	
4NSIM	4.1	0.58	0.70	0.84
4NSED	4.2	0.49	0.72	0.69
4NSDP	4.1	0.64	0.69	0.92
10NSIM	10.2	1.32	1.74	0.76
10NSED	9.8	1.08	1.67	0.65
10NSDP	10.5	1.61	1.79	0.90

5.1.6. Desorción de Amoniac a Temperatura Programada (DATP)

En la figura 43 se presentan los perfiles de desorción de amoniaco en función de la temperatura, correspondientes al soporte SBA-15 y la primera serie de catalizadores. De manera análoga al RTP, el área bajo la curva representa la cantidad de amoniaco desorbido de la muestra. Asimismo, la cuantificación de sitios ácidos se realizó en tres intervalos clasificándolos en sitios ácidos débiles, medios y fuertes conforme al incremento de temperatura a la cual se desorbió amoniaco (Tabla 12).

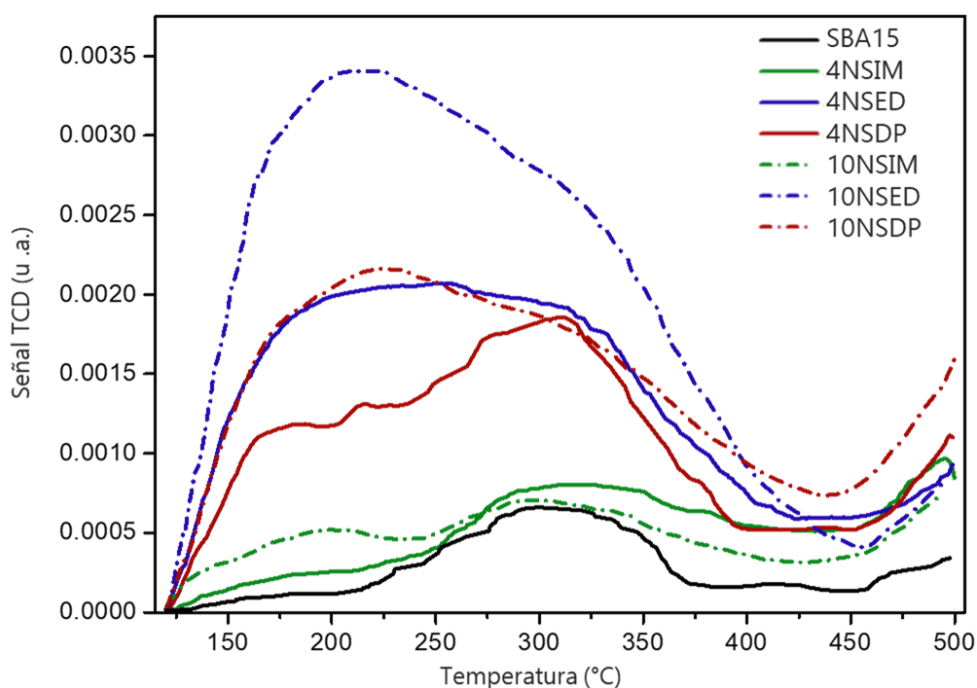


Fig. 43. Perfiles de desorción de amoniaco a temperatura programada de la primera serie de catalizadores.

Tabla 12. Determinación de sitios ácidos por DATP en la primera serie de catalizadores.

Muestra	Débiles	Medios	Fuertes	Total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez específica ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$)
	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 120-200 °C	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 200-400 °C	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 400-500 °C		
SBA-15	5.0	41.4	12.1	58.5	0.068
4NSIM	10.4	56.7	33.1	100.2	0.136
4NSEd	60.8	157.6	36.9	255.4	0.488
4NSDP	37.2	118.3	49.3	204.8	0.365
10NSIM	19.2	53.0	24.7	96.9	0.146
10NSEd	117.0	274.2	46.3	437.5	0.825
10NSDP	65.9	179.4	55.8	301.2	0.607

Se observó que el soporte SBA-15 presentó la menor cantidad de sitios ácidos de los materiales estudiados, relacionados con los grupos silanol remanentes del proceso de calcinación realizado a 500 °C. La acidez de los catalizadores incrementó con la incorporación de níquel, evidenciando la naturaleza ácida del óxido de níquel, donde se observaron además grandes diferencias de acuerdo al método de preparación. La tendencia de acidez incrementa en el orden: 10NSIM < 4NSIM < 4NSDP < 4NSED < 10NSDP < 10NSED. Sin embargo, tomando en cuenta las características texturales de cada catalizador, la acidez específica calculada indica que la acidez incrementa en el orden: 4NSIM < 10NSIM < 4NSDP < 4NSED < 10NSDP < 10NSED.

Estos resultados indican que la acidez de los catalizadores oxidados incrementa con el aumento de contenido metálico y principalmente, por efecto del método de preparación, donde en ambos casos, la metodología con ED presentó los valores de sitios ácidos totales más altos de cada contenido metálico. Particularmente, con estos catalizadores (ED) se obtuvo la mayor cantidad de sitios ácidos con fuerza media. Mientras que, con los catalizadores preparados por DP, se obtuvo la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, relacionados probablemente con la formación de la fase de filosilicato de níquel, disminuyendo así la cantidad de sitios ácidos de fuerza media correspondientes a la fase NiO.

5.2. Caracterización de catalizadores de Ni/SBA-15 reducidos

5.2.1. Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos (DRX)

Una vez activados con H₂/Ar a 400 °C, los catalizadores reducidos se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos para ver las características de la fase activa. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 44.

En los catalizadores preparados por IM se observó que, en ambos contenidos de níquel, predominó la fase de níquel metálico (JCPDS 01-071-4655) (**ANEXO 4**), con tamaños de cristal de 11.3 ± 0.3 nm (FMWH= 0.88 ° 2θ) y 16.5 ± 0.3 nm (FMWH= 0.64 ° 2θ) para 4 y 10 % en peso de níquel de acuerdo con los cálculos realizados usando la ecuación de Scherrer. Con las metodologías restantes, los catalizadores en altas cargas de níquel presentaron reflexiones correspondientes a NiO para el caso de ED y NiO más filosilicato de níquel para el caso de DP.

Nuevamente, al no tener señales de la fase de níquel en los catalizadores 4NSED y 4NSDP, esto indica que la fase activa presenta tamaños de cristal inferiores a 5 nm. En el catalizador 10NSED se obtuvieron cristales grandes de NiO, ya que a la temperatura de activación la cantidad de especies reducibles fue baja de acuerdo con los perfiles de RTP discutidos, presentando también cierto grado de sinterizado en la fase oxidada debido al alto contenido de Ni.

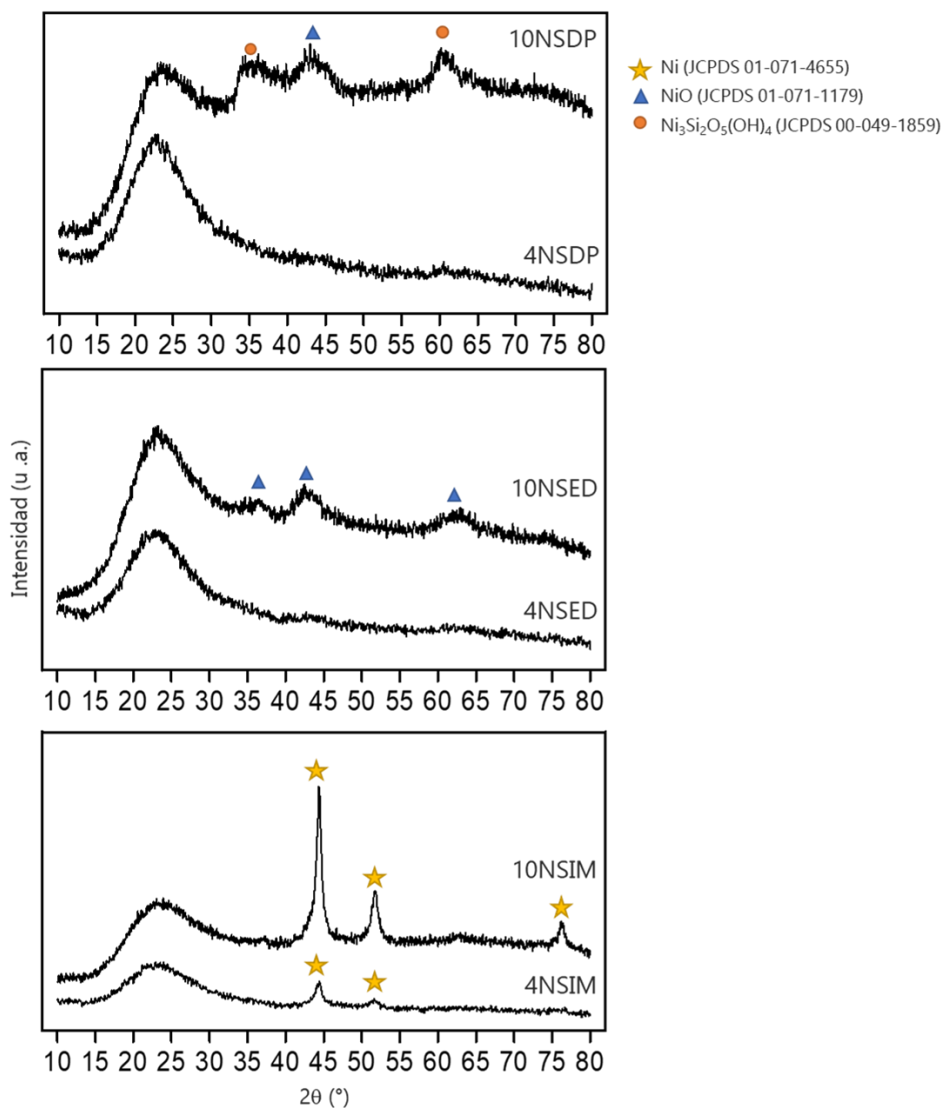
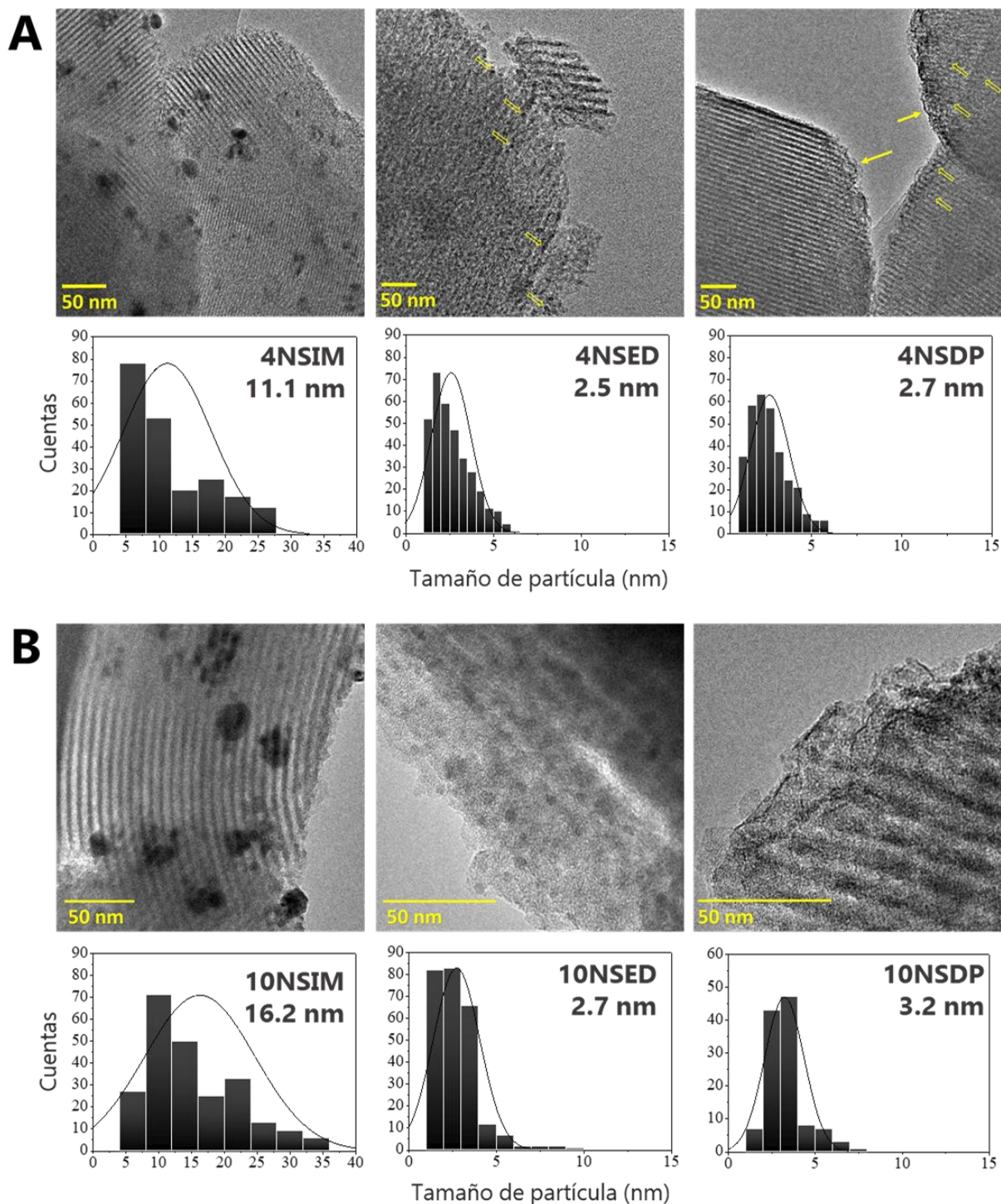


Fig. 44. Difractogramas de rayos X de polvos de catalizadores reducidos de la primera serie.

5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

Con el conteo de partículas de níquel en las diferentes imágenes de transmisión obtenidas, se elaboraron los histogramas de tamaño de partícula de Ni, de los cuales se reporta el tamaño promedio (Fig. 45). Las micrografías muestran que los catalizadores reducidos preparados por IM presentaron partículas de níquel grandes en ambos contenidos, con tamaños promedio de 11.1 y 16.2 nm para 4 y 10 % en peso, respectivamente. Mientras que, los catalizadores reducidos que fueron preparados por ED presentaron un tamaño de partícula de 2.5 y 2.7 nm para el 4 y 10 % en peso, respectivamente, además de una buena dispersión. Finalmente, los catalizadores reducidos preparados por DP presentaron tamaños de partícula promedio de 2.7 y 3.2 nm para el 4 y 10 % en peso, respectivamente.

Esta determinación confirma lo observado por DRX, que las metodologías de ED y DP promueven la dispersión de fase activa, siendo más efectiva para ambos contenidos metálicos, la preparación por ED.



5.2.3. Quimisorción de O₂

La dispersión de níquel en la superficie de cada catalizador se determinó mediante quimisorción de O₂, con las muestras reducidas *in situ* a 400 °C con un flujo de hidrógeno puro. Los pulsos de oxígeno se siguieron por espectrometría de masas y se cuantificaron integrando el área de cada pulso registrado (Fig. 46), estableciendo como referencia el pico más alto que representa a la superficie saturada [133]. Para conocer los moles de O₂ quimisorbidos, se utilizó un factor de calibración. Los resultados de dispersión se presentan en la tabla 13.

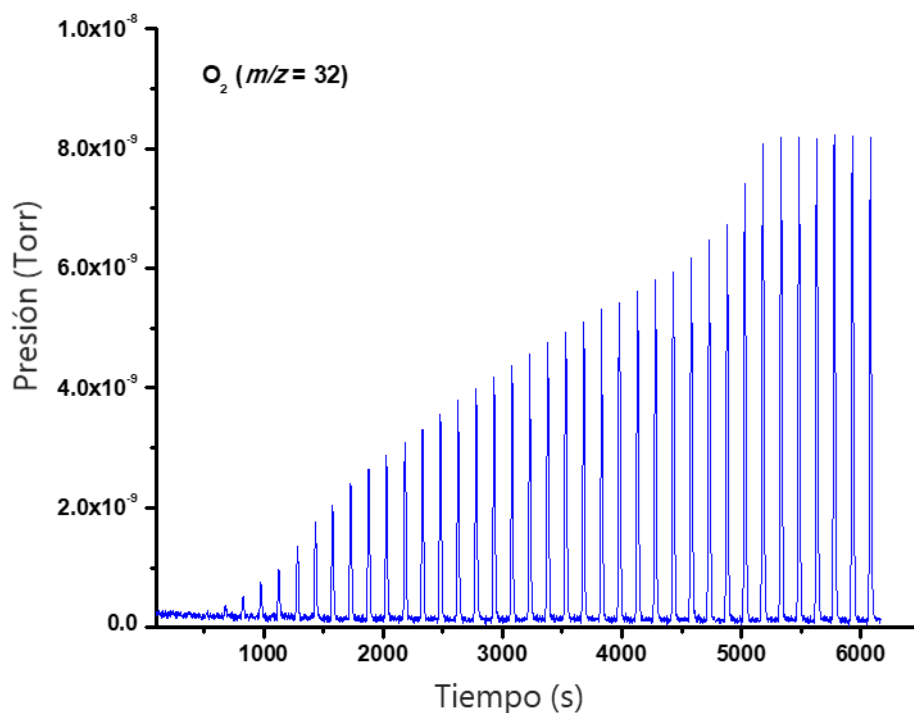


Fig. 46. Pulsos de O₂ sobre la muestra 10NSDP seguidos por espectrometría de masas.

Tabla 13. Dispersión de níquel determinada por Quimisorción de O₂ en la primera serie de catalizadores.

Catalizador	Contenido de Ni (%)	Contenido de Ni (μmol)	Contenido de Ni en superficie (μmol)	Dispersión de Ni (%)
4NSIM	4.1	34.93	0.38	1.1
4NSED	4.2	35.78	11.06	30.9
4NSDP	4.1	69.86	34.16	48.9
10NSIM	10.2	173.79	27.98	16.1
10NSED	9.8	166.98	68.13	40.8
10NSDP	10.5	178.91	90.53	50.6

Se observó que los catalizadores preparados por IM presentaron los valores de dispersión más bajos de la serie, seguidos por los catalizadores preparados por ED y finalmente por DP. Sorprende el hecho que la dispersión principalmente con bajos contenidos de níquel mejore de manera significativa con el método de preparación, como se observó con la energía de borde en los espectros de reflectancia UV-Vis de los catalizadores oxidados.

Cuando el contenido de níquel se aumentó al 10 %, la dispersión de níquel siguió aumentando considerablemente en el caso del catalizador 10NSED respecto del catalizador 4NSED, no así en el caso de 10NSDP, donde la dispersión aumentó apenas en 1.7 % respecto a su contraparte de 4 % en peso de níquel.

Estos resultados combinan el efecto de las propiedades de reducibilidad y, en consecuencia, del tamaño de partícula. En la caracterización de los catalizadores reducidos se pudo observar que el tamaño de partícula de níquel fue mayor cuando el contenido de níquel aumentó y de igual manera su dispersión. Sin embargo, al comparar en el mismo contenido metálico, con el método de DP se obtuvieron mayores valores de dispersión relacionada con las mejores propiedades de reducibilidad descritas por el valor de grado de reducción α .

5.3. Evaluación catalítica

5.3.1. Hidrogenación de naftaleno

La actividad de los catalizadores reducidos Ni/SBA-15 se evaluó en la hidrogenación de naftaleno, cuyo avance se siguió por cromatografía de gases y los perfiles de conversión de reactivo se presenta en la figura 47. Para ello se utilizó la ecuación 11, donde C_0 (mol/L) es la concentración inicial de naftaleno y C_t (mol/L) es la concentración de naftaleno a determinado tiempo de reacción (h).

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \% \quad (\text{Ec. 11})$$

Todos los catalizadores fueron activos en esta reacción, donde el catalizador 4NSIM presentó la menor conversión de reactivo de la serie de catalizadores evaluados, esto indica que tanto el contenido de níquel como el método de preparación, presentaron efectos en la conversión de naftaleno.

También, que los catalizadores preparados por las metodologías propuestas ED y DP, presentaron en ambos contenidos metálicos, mayor conversión de reactivo en comparación con el catalizador preparado por el método convencional IM; donde el incremento en conversión fue mayor para los catalizadores con 4 % en peso de níquel.

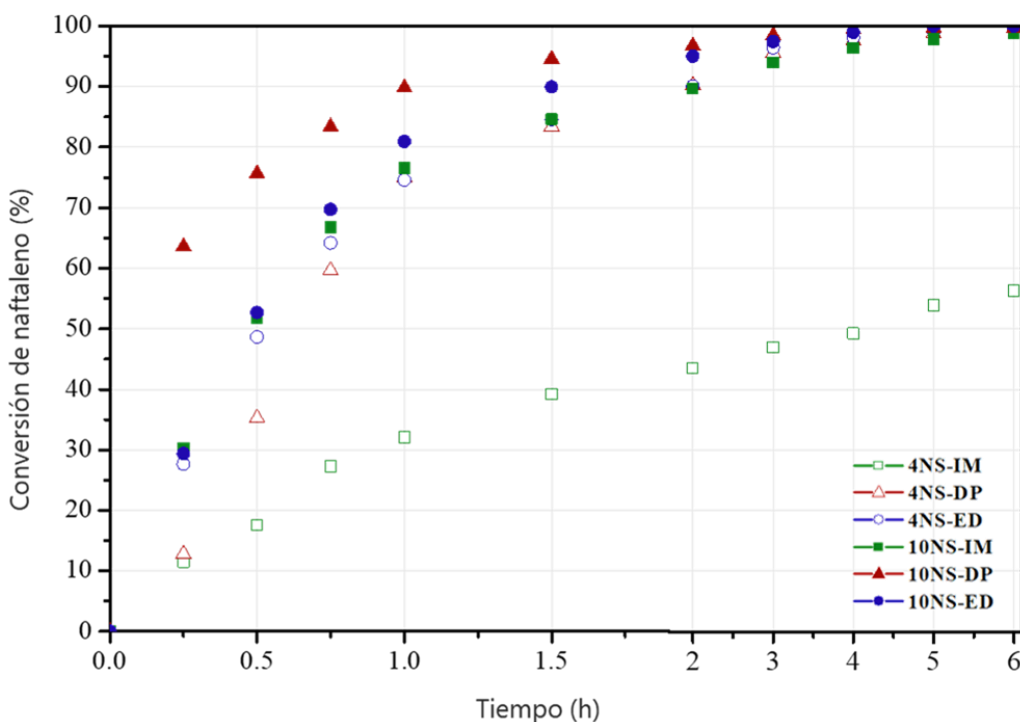
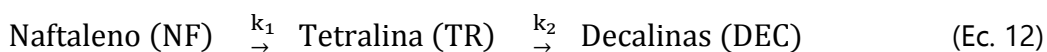


Fig. 47. Conversiones de naftaleno obtenidas con la primera serie de catalizadores en función del tiempo.

Para hablar propiamente de actividad catalítica, se determinaron las constantes de rapidez de reacción considerando una cinética de pseudo-primer orden en una reacción consecutiva (Ec. 12), dado que la concentración de H_2 es alta (exceso) y se considera constante durante la reacción. Para los cálculos, se utilizaron las ecuaciones 13 y 14. Por otro lado, las constantes obtenidas se normalizaron de acuerdo con la cantidad de níquel y características de la solución reaccionante con la ecuación 15. Donde k_1 (h^{-1}) es la constante de rapidez de hidrogenación de naftaleno, k_2 (h^{-1}) la constante de rapidez de hidrogenación de tetralina, V (L) es el volumen de la mezcla de reacción, m_{cat} (g) la masa del catalizador utilizada en reacción y m_{Ni} (g) la cantidad de níquel por gramo de catalizador. Los resultados de actividad se presentan en la tabla 14.



$$C_{NF} = C_{NF_0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$C_{TR} = \frac{C_{NF_0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (\text{Ec. 14})$$

$$k_{xN} = \frac{(V)(k_x)}{(m_{cat})(m_{Ni})} \quad (\text{Ec. 15})$$

Tabla 14. Actividad de los catalizadores de Ni/SBA-15 en la hidrogenación de naftaleno a 300 °C.

Catalizador	Conversión de naftaleno (%)		Constantes de rapidez de pseudo-primer orden			
	1 h	6 h	k_1 (h^{-1})	k_{1N} ($L \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni-TOTAL}^{-1}$)	k_2 (h^{-1})	k_{2N} ($L \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni-TOTAL}^{-1}$)
4NSIM	33.1	56.3	0.41	5.0	0.20	2.4
4NSED	74.6	99.6	1.36	16.2	22.02	262.1
4NSDP	75.0	99.6	1.24	15.1	1.13	13.8
10NSIM	76.6	98.8	1.46	7.2	2.96	14.5
10NSED	81.0	100.0	1.61	8.2	155.22	791.9
10NSDP	89.9	99.7	2.45	11.7	33.03	157.3

Con los valores de k_1 , se observó que, entre los catalizadores con bajo contenido metálico el catalizador 4NSED presentó una actividad 3.2 veces mayor que el catalizador de referencia 4NSIM; mientras que, con la carga alta, aunque se aumenta la actividad por el incremento de fase activa (1.15 veces), el efecto del método de preparación con EDTA fue menor respecto al catalizador 10NSIM. Por otro lado, el catalizador preparado por DP en contenido bajo presentó actividad ligeramente menor que el catalizador 4NSED; sin embargo, cuando el contenido metálico se aumentó a 10 % en peso, con esta metodología se consiguió una actividad 1.6 veces mayor que del catalizador 10NSIM.

En general, se observó que, con altas cargas metálicas, el efecto del método de preparación disminuyó por la dificultad para dispersar una mayor cantidad de níquel. Mientras que, la principal diferencia en esta serie de catalizadores se observó con la constante de hidrogenación de tetralina, k_2 . El catalizador 4NSIM presentó mayor actividad para la hidrogenación de naftaleno que para tetralina, al igual que el catalizador 4NSDP aunque con mayor actividad de hidrogenación en ambas moléculas. El resto de los catalizadores presentó la tendencia opuesta.

De estos resultados resalta que el catalizador 4NSDP presentó actividad similar a la del catalizador 10NSIM, indicando que este método de preparación permitió mejorar la actividad catalítica con una baja cantidad de fase activa en el catalizador. También, que los catalizadores preparados con EDTA presentaron una alta actividad hacia la hidrogenación de tetralina. Por lo tanto, las diferencias en la fase activa obtenida por DP y por ED influyeron principalmente en la hidrogenación del intermediario tetralina para producir decalinas.

La figura 48 muestra los rendimientos de productos obtenidos con los catalizadores de la primera serie en la hidrogenación de naftaleno. Se observó que con el catalizador 4NSIM se tuvo la formación principalmente del intermediario tetralina y una baja formación de decalinas.

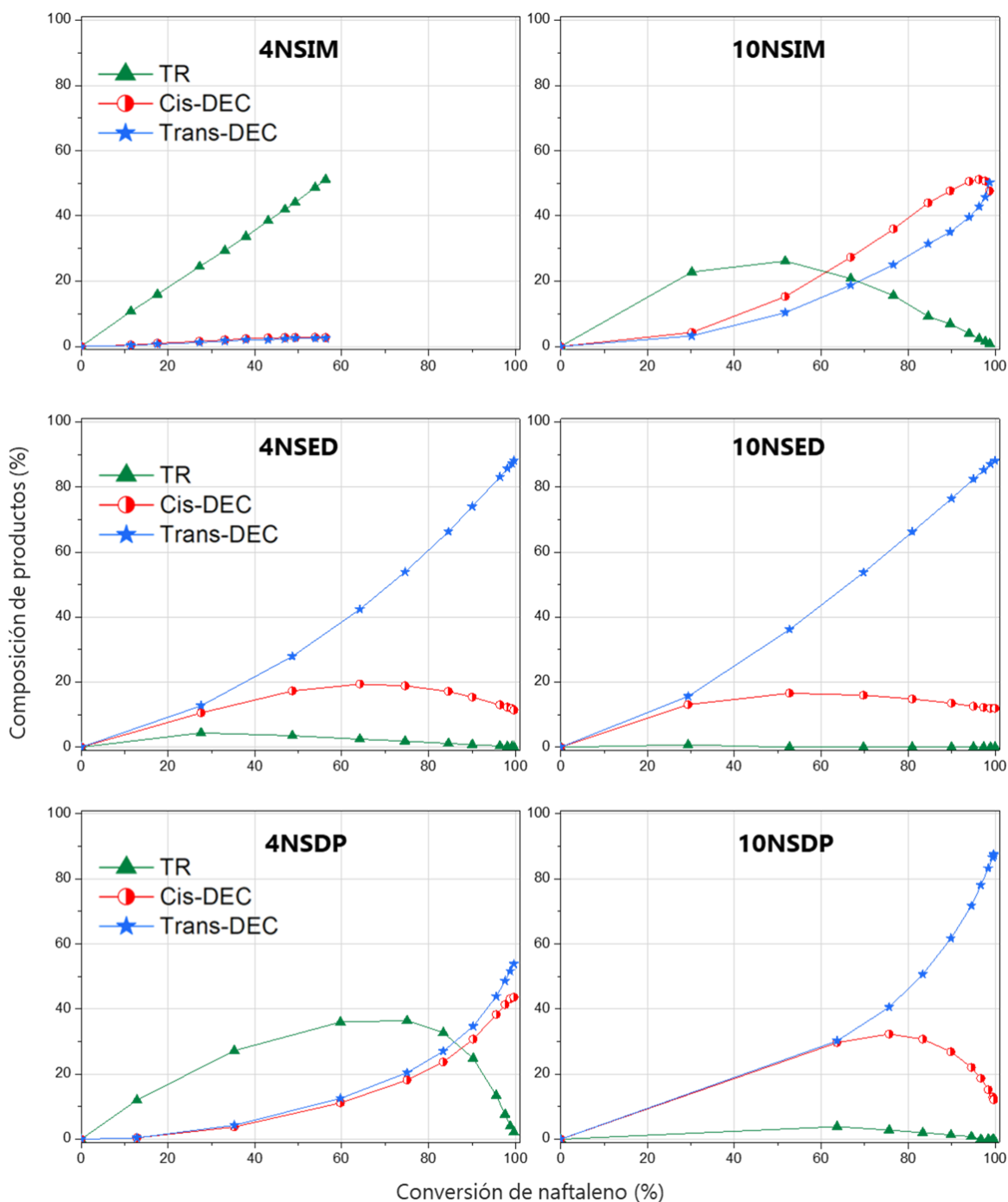


Fig. 48. Composición relativa de los productos formados en la HID de naftaleno en función de la conversión.

Por otro lado, al aumentar el contenido metálico (10NSIM), se obtuvo casi completa conversión de naftaleno y menor concentración de tetralina en la mezcla reaccionante una vez superado el 50 % de conversión, dando paso a la formación de decalinas las cuales isomerizan después del 95 % de conversión de naftaleno. Mientras que, la proporción de tetralina en la mezcla reaccionante con los catalizadores preparados por ED se mantuvo por debajo del 6 %, favoreciendo la formación de decalinas.

En bajos contenidos de níquel (4NSED), la isomerización de *cis*- a *trans*-decalina ocurre superando el 60 % de conversión de reactivo; mientras que con una carga del 10 % de níquel (10NSED), esta isomerización ocurre cerca al 40 % de conversión.

Finalmente, los catalizadores preparados por DP en bajos contenidos favorecieron la formación tanto de tetralina como decalinas, en las cuales, durante el tiempo de reacción, no se observó la isomerización a *trans*-decalina. Por otro lado, con el catalizador 10NSDP se obtuvo una mayor producción de decalinas, donde la isomerización a *trans*-decalina ocurrió superando el 70 % de conversión de naftaleno. Estos resultados apuntan que un alto contenido metálico o bien, una alta dispersión de níquel, favorecen la formación de decalinas y una completa hidrogenación de reactivo.

5.3.2. Hidrodesoxigenación de Anisol

En la hidrodesoxigenación de anisol a 280 °C, toda la serie de catalizadores fue activa. La conversión de anisol se calculó con la ecuación 11, presentando los resultados en la figura 49. En esta reacción, no se observó una tendencia clara respecto al contenido metálico ni método de preparación como en el caso de la hidrogenación de naftaleno. Se observó entre los catalizadores con 4 % de níquel, los de mayor y menor conversión de anisol de la serie completa (Tabla 15), presentando la tendencia: 4NSDP > 4NSED \approx 4NSIM.

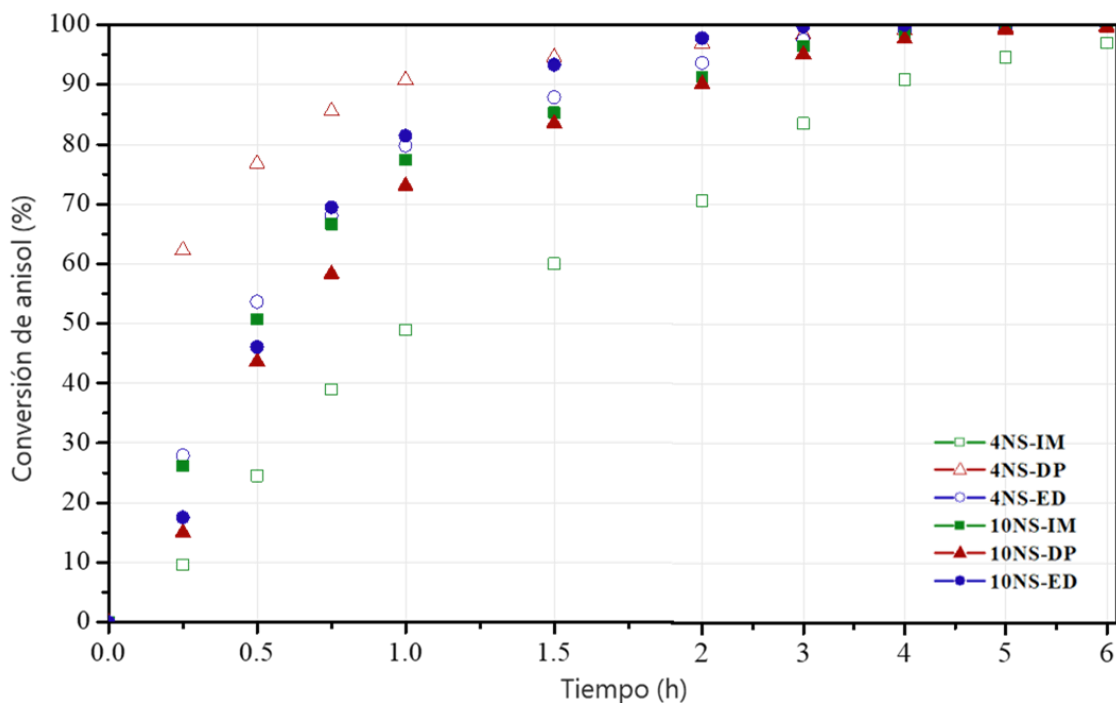


Fig. 49. Conversiones de anisol obtenidas con la primera serie de catalizadores en función del tiempo.

Mientras que los catalizadores con 10 % de níquel, presentaron una menor diferencia entre ellos con respecto a la conversión de anisol, presentando valores más altos: 10NSED > 10NSIM ≈ 10NSDP. Dado que durante la HDO ocurren reacciones consecutivas y paralelas, para evaluar la actividad de los catalizadores, se consideró la cinética de pseudo-primer orden de acuerdo con los productos principales obtenidos (Ec. 16). En esta serie de catalizadores, el intermediario principal obtenido fue ciclohexil-metil eter (CME). Aplicando las ecuaciones 17-18, se determinaron las constantes de hidrogenación (k_1) y de desoxigenación (k_2). Los resultados de actividad se presentan en la tabla 15.



$$C_{AN} = C_{AN_0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec. 17})$$

$$C_{\text{CHL ó CME}} = \frac{C_{AN_0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (\text{Ec. 18})$$

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

Catalizador	Conversión de anisol (%)		Constantes de rapidez de pseudo-primer orden			
	1 h	6 h	k_1 (h^{-1})	k_{1N} ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Ni-TOTAL}}^{-1}$)	k_2 (h^{-1})	k_{2N} ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Ni-TOTAL}}^{-1}$)
4NSIM	48.9	96.9	0.66	8.05	0.04	0.49
4NSED	79.7	99.7	1.54	18.33	0.56	6.67
4NSDP	90.7	99.8	3.41	41.58	0.12	1.46
10NSIM	77.4	99.7	1.45	7.11	0.09	0.44
10NSED	81.4	100.0	1.42	7.24	1.13	5.77
10NSDP	73.1	99.6	1.23	5.86	0.83	3.95

En esta tabla 15 se observa que el catalizador 4NSDP presentó la constante de hidrogenación (k_1) más alta de la serie, seguido por los catalizadores 4NSED, 10NSIM, 10NSED, 10NSDP y 4NSIM. Esta tendencia es particularmente interesante, ya que los catalizadores preparados con bajas cargas metálicas y por los métodos de preparación propuestos, sobresalen en la hidrogenación de la molécula de anisol, destacando el catalizador 4NSDP. Por otro lado, los valores correspondientes a la constante de desoxigenación (k_2) siguen una tendencia distinta, incrementando en el orden 10NSED < 10NSDP < 4NSED < 4NSDP < 10NSIM < 4NSIM.

En primera instancia, estos resultados muestran que las características de los catalizadores con 4 % en peso de níquel favorecieron el proceso de hidrogenación mientras que, los catalizadores con alto contenido de níquel propiciaron en mayor medida el proceso de desoxigenación. Con el incremento de contenido metálico en los catalizadores preparados por ED, se mantuvo una alta actividad hidrogenante e incrementó la actividad relacionada al proceso de desoxigenación.

Mientras que, en los catalizadores preparados por DP se obtuvieron diferencias importantes, donde la actividad de hidrogenación disminuyó un 15 % y el proceso de desoxigenación incrementó casi 9 veces respecto al catalizador 10NSIM. Particularmente para esta reacción además de la actividad catalítica, la obtención del producto desoxigenado es indispensable para distinguir el efecto del método de preparación y contenido metálico. Las figuras 50 y 51 muestran la composición de productos obtenida en la HDO de anisol con cada catalizador evaluado en función de la conversión.

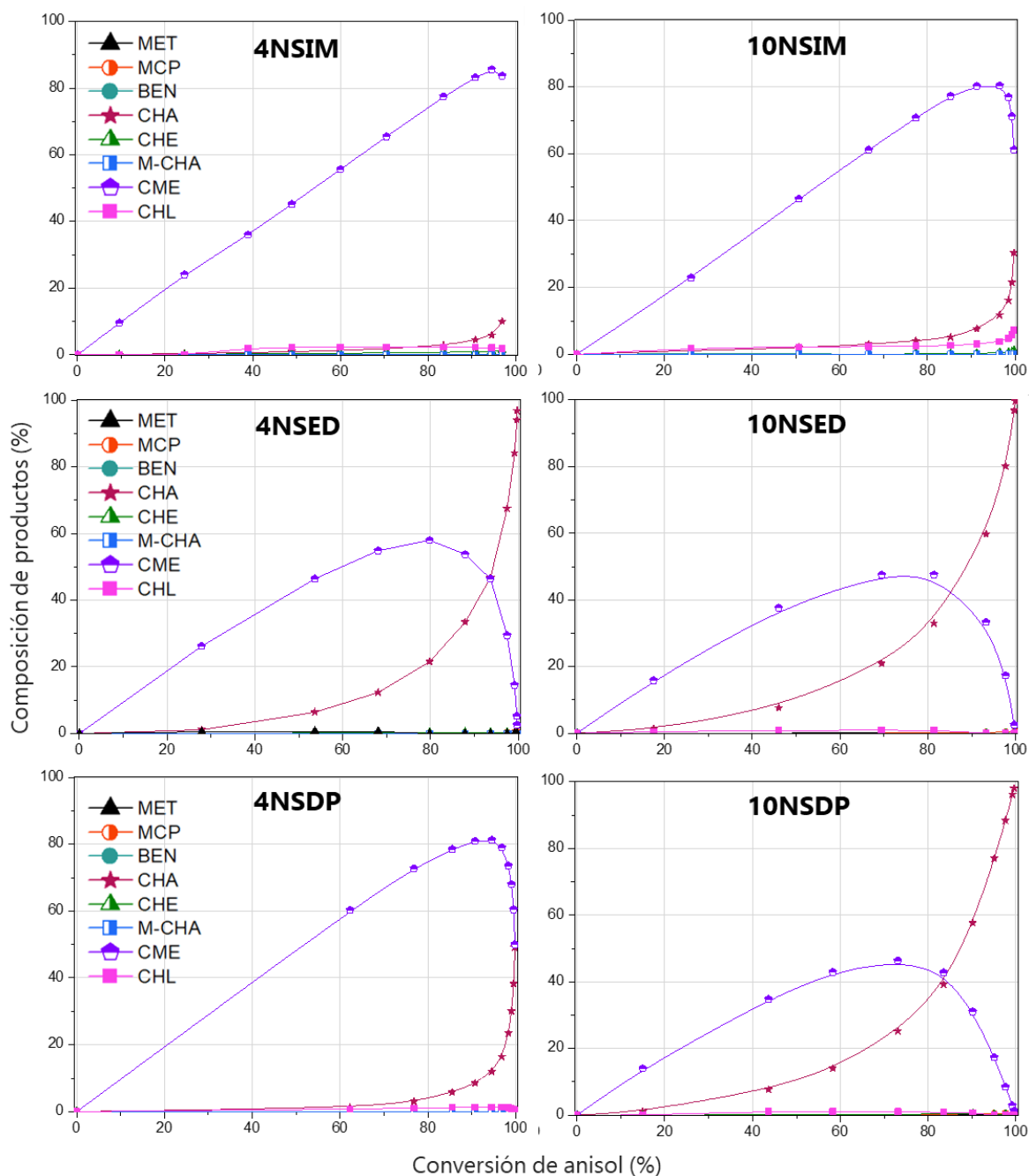


Fig. 50. Composición relativa de los productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión, con los catalizadores Ni/SBA-15. MET:Metanol, MCP: Metil-ciclopentano, BEN: Benceno, CHA: ciclohexano, CHE: Ciclohexeno, M-CHA: Metil-ciclohexano, CME: Metil-ciclohexil-eter, CHL:Ciclohexanol.

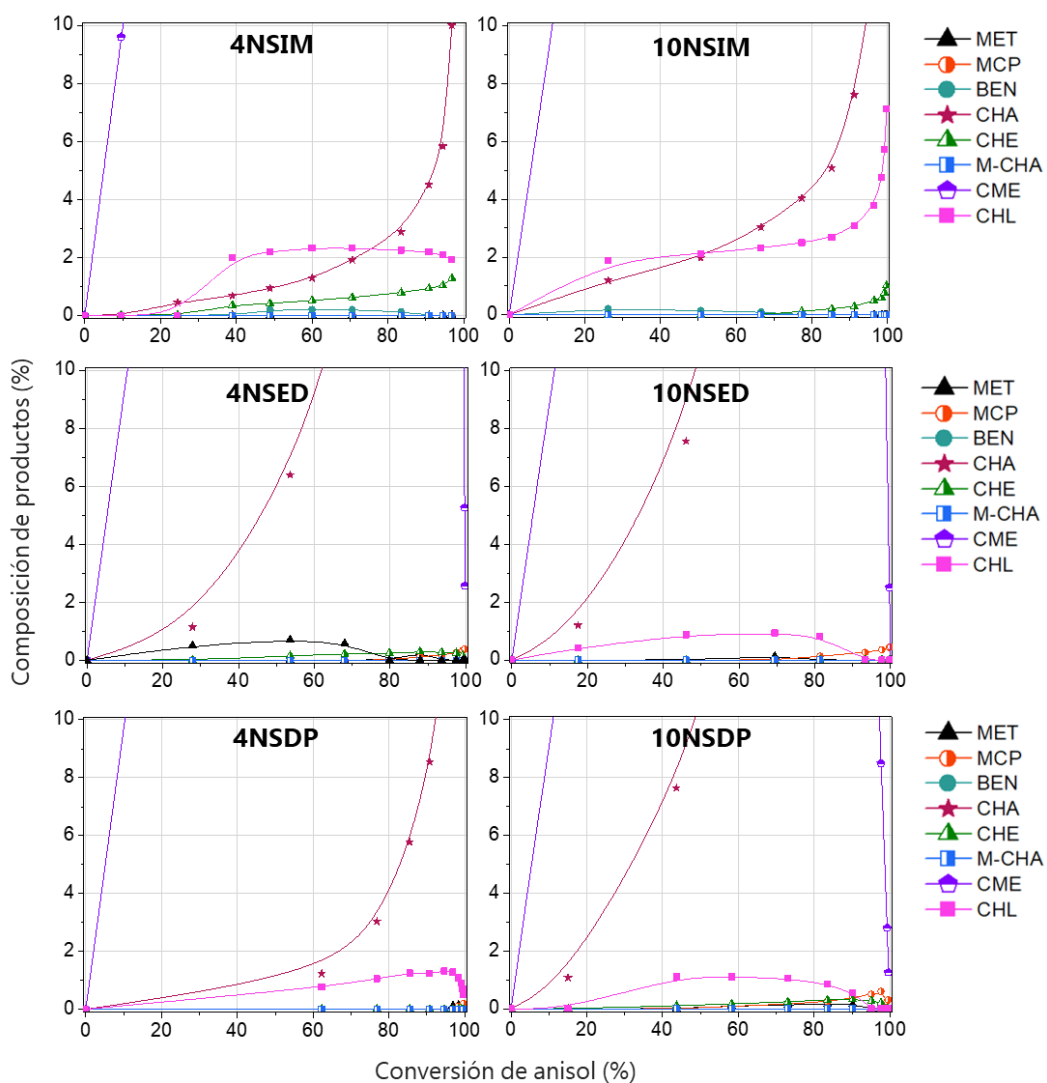


Fig. 51. Magnificación de la composición de productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión, con los catalizadores Ni/SBA-15.

Los productos identificados son consistentes con los presentados en el mecanismo reportado en la literatura, distinguiendo tres de ellos en mayor proporción: ciclohexilmetil éter (CME) que corresponde al producto hidrogenado, ciclohexanol (CHL) que corresponde al producto desmetanado y ciclohexano (CHA) que corresponde al producto desoxigenado. En esta serie de catalizadores se observó que la activación (hidrogenación) del anillo aromático predominó para dar pie a la formación de CME. Los catalizadores preparados por IM presentaron una alta concentración de CME hasta superar el 90 % de conversión de reactivo, donde el incremento en la cantidad de níquel se reflejó en una mayor conversión de CME (Fig. 51). Mientras que, en los catalizadores preparados por ED, se presentó un comportamiento similar en sus respectivos contenidos de níquel, pero con mayor consumo de CHL y formación de producto desoxigenado CHA que con los catalizadores preparados por IM.

Finalmente, los catalizadores preparados por DP no presentaron tendencia alguna con el resto de los catalizadores. En bajos contenidos, con este método de preparación se obtuvo una alta concentración de CME y una vez superado el 95 % de conversión de anisol, CME reaccionó con mayor rapidez para formar CHA; por otro lado, con altos contenidos de níquel, se favoreció la formación de CHA desde bajas conversiones de reactivo, indicando buena reactividad tanto de anisol como CME en este catalizador. Los catalizadores 10NSED y 10NSDP presentaron un comportamiento similar en la distribución de productos. Sin embargo, de esta serie de catalizadores sobresale el catalizador 4NSED, el cual, con un bajo contenido de níquel, presentó un buen rendimiento de producto desoxigenado, cercano al 98 % con completa conversión de anisol.

De esta serie de catalizadores, para la reacción de HDO el catalizador que presentó buena actividad y alto rendimiento de CHA fue 4NSED; pese a que el catalizador 4NSDP fue el más activo, éste presentó una alta selectividad hacia el producto hidrogenado CME. Por otro lado, aunque con los catalizadores con carga alta de níquel presentaron mayor rendimiento de CHA a menores valores de conversión de anisol, el catalizador 4NSED eventualmente, presentó una distribución de productos similar y con mayor actividad que los catalizadores 10NSIM y 10NSDP, y muy cercana a la del catalizador 10NSED.

5.4. Discusión de resultados

En esta primera serie de catalizadores se evaluó el efecto de la carga metálica (4 y 10 % de níquel) y del método de preparación (IM, ED y DP) usando SBA-15 preparado a 80 °C como soporte. El método IM es el método convencional por ser relativamente rápido; sin embargo, no es un buen método para dispersar la fase activa; es por ello que se han desarrollado diferentes metodologías de preparación.

En este trabajo se observó que los métodos de preparación alternativos (ED y DP), disminuyeron el área BET de los catalizadores no afectaron la mesoestructura del soporte. Estos catalizadores presentaron buenas propiedades texturales comparadas con los catalizadores de níquel soportados en SiO₂ reportados en la literatura, aún con el aumento de la densidad debida a la incorporación de un alto contenido de níquel. Los tamaños de cristal de NiO calculados reflejaron que las metodologías propuestas influyeron en la dispersión de fase activa, siendo que con la metodología ED en ambos contenidos metálicos, los cristales detectados presentaron un tamaño inferior a los 6 nm, en contraste con los catalizadores preparados por IM que presentaron cristales de NiO de mayor tamaño. Mientras que con el método DP, se identificó la fase de filosilicato de níquel.

La energía de borde calculada a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis confirmaron que con estas metodologías se aumentó la dispersión de los catalizadores tomando como referencia los catalizadores preparados por IM, principalmente con bajos contenidos metálicos. Las características de la fase activa y su dispersión se relacionaron también con los perfiles de reducción de níquel, en los que resaltó que con el método ED se obtuvieron las especies de níquel con características más homogéneas y, de hecho, los catalizadores con los diferentes contenidos metálicos preparados por ED presentaron el mismo intervalo de temperatura de reducción. Un perfil similar se obtuvo para el catalizador 4NSDP, sin embargo, cuando la carga de Ni se aumentó a 10 % de níquel, incrementaron la temperatura e intervalo de reducción, asociado a una mayor interacción metal soporte.

Una de las características en que más se diferenciaron los catalizadores preparados con diferentes metodologías fue en la acidez superficial total, donde los catalizadores preparados por ED con ambos contenidos metálicos presentaron los valores más altos. Este hecho confirma una mejor dispersión de níquel con esta metodología, ya que los sitios metálicos fungen como sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, con la metodología DP también se observó mayor acidez que en los catalizadores preparados por IM. En este aspecto, se encontró que, en los catalizadores preparados por DP, la cantidad de sitios ácidos fuertes aumentó. Por otro lado, en los catalizadores preparados por ED, los sitios ácidos débiles y de fuerza media fueron los que incrementaron. Este resultado resalta la naturaleza de la fase de filosilicato de níquel que acorde con la literatura, los catalizadores de níquel preparados por DPU y activados en atmósfera reductora presentan especies Ni^{2+} sin reducir, que son estabilizadas en la superficie del soporte mediante la interacción con la matriz de sílice y que surgen de la descomposición del filosilicato de níquel, actuando como sitios anclantes de partículas de níquel metálicas favoreciendo su dispersión y resistencia de sinterizado [134]. Por ello, cuando aumentó el contenido de níquel, la temperatura de reducción aumentó en los catalizadores preparados por DP.

Las micrografías de transmisión de los catalizadores activados con los que se determinó el tamaño de partícula de Ni metálico mostraron la misma tendencia de dispersión de los catalizadores oxidados, donde se observó junto con la difracción de rayos X, que en los catalizadores reducidos preparados por ED y DP (con altos contenidos de níquel) la fase de NiO sigue presente, esta fase también provee de acidez al catalizador y puede no fungir como sitio metálico para hidrogenación.

Comparados con el método convencional (IM), los métodos de preparación alternativos (ED y DP) permitieron la obtención de tamaños de partícula promedio de Ni inferiores a los 3 nm y que sirvieron también, para dispersar altos contenidos de níquel.

Por otro lado, la dispersión de níquel (determinada por quimisorción de O₂) aumentó en los catalizadores preparados con los métodos alternativos (ED y DP), encontrando que la dispersión fue mayor en los catalizadores preparados por DP que en los catalizadores de ED. Sin embargo, la naturaleza de la fase activa (níquel metálico o filosilicato de níquel) repercutió en la interacción metal-soporte y, por lo tanto, en las características ácidas.

Los resultados de actividad mostraron que, durante la hidrogenación de naftaleno, las partículas de níquel pequeñas obtenidas con las metodologías ED y DP favorecieron el proceso de hidrogenación de naftaleno ($\uparrow k_1$) y solo en el caso de los catalizadores preparados por ED, se incrementó en mayor medida la actividad de hidrogenación del intermediario tetralina ($\uparrow k_2$). Por lo que, puede atribuirse a que la alta cantidad de sitios ácidos débiles y medios provistos por las partículas de níquel pequeñas y dispersas favorecieron la hidrogenación de tetralina.

En la HDO de anisol, resalta que los catalizadores preparados por ED tuvieron las constantes de desoxigenación (k_2) más altas, seguidas por los catalizadores de DP. Este resultado concuerda con la tendencia en acidez observada en los catalizadores oxidados. Mientras que la constante de hidrogenación de anisol (k_1) incrementó de manera significativa en el catalizador 4NSDP, el cual presentó uno de los valores de dispersión de níquel más altos.

En ambos casos, se determinó que la acidez obtenida al reducir el tamaño de partícula de níquel a ~2.5 nm asociado también a una alta dispersión de fase activa favorecieron la hidrogenación y desoxigenación de los intermediarios tetralina y ciclohexilmetil éter en las reacciones de hidrogenación de naftaleno e hidrodeseoxigenación de anisol, respectivamente.

En términos de selectividad, para evaluar los efectos de método de preparación y carga de Ni, se calculó la relación entre productos saturados (decalinas) sobre el intermediario tetralina en función de la conversión de naftaleno para cada catalizador (Ec. 19), presentados en la figura 52A. Esta gráfica indica que los catalizadores preparados por ED presentaron mayor formación de decalinas, consistente con los valores de actividad calculados (k_2). Tomando como referencia un 80 % de conversión de reactivo, la tendencia a la formación de decalinas es: 10NSED > 4NSED > 10NSDP > 10NSIM > 4NSDP > 4NSIM. De esta serie, sobresale que el catalizador con bajo contenido de níquel preparado por ED presentó buena tendencia de hidrogenación para producir decalinas.

Por otro lado, la relación de isomerización de decalinas se calculó con la ecuación 20, donde también sobresalen los catalizadores preparados por ED mostrando selectividad hacia *trans*-decalina, seguido por el catalizador 10NSDP y el catalizador 10NSIM (Fig. 52B). Sin embargo, el resto de los catalizadores mantuvo una relación *trans*-/*cis*-decalina cercana o por debajo de 1, indicando la formación progresiva de ambas decalinas.

$$S_{NF} = \frac{C_{cis-DEC} + C_{trans-DEC}}{C_{TR}} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$I_{NF} = \frac{C_{trans-DEC}}{C_{cis-DEC}} \quad (\text{Ec. 20})$$

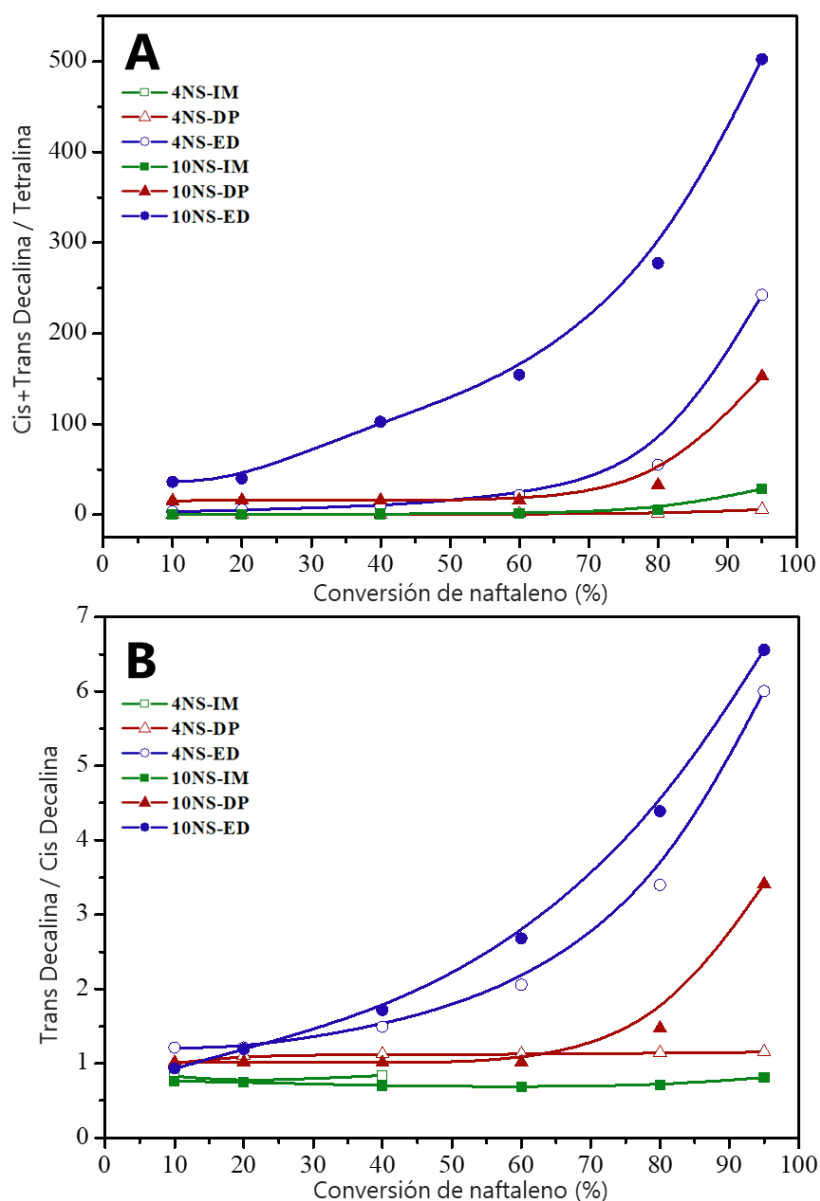


Fig. 52. A) Relación de productos saturados sobre tetralina y B) Relación de isomerización *trans*- sobre *cis*-decalina en función de la conversión de naftaleno.

El efecto del contenido metálico fue más notorio en los catalizadores preparados por DP, donde el alto contenido de níquel favoreció la formación de decalinas, donde presentó una menor tasa de producción e isomerización que en los catalizadores preparados por ED.

Como se observó, el catalizador 4NSDP presentó mayor selectividad a la formación de tetralina, lo cual puede explicarse por la naturaleza de la fase activa. Las nanopartículas de níquel que se forman por la reducción del catalizador a 400 °C, además de la fase de filossilicato parcialmente reducida y estabilizada por la superficie del soporte, pueden modificar los modos de adsorción de la molécula reactiva; de manera que naftaleno puede presentar adsorción plana o perpendicular propiciando la hidrogenación del primer anillo aromático, sin embargo para que ocurra la hidrogenación de tetralina se requieren más sitios activos cuya distribución permita la formación del complejo π con tetralina, lo cual no se favoreció con la estructura de filossilicato de níquel.

Para la reacción de HDO, la figura 53 muestra la composición de compuestos oxigenados y desoxigenados al 80 % de conversión de anisol, donde se observó que, de esta serie de catalizadores, los que se prepararon con los métodos alternativos presentaron mayor grado de desoxigenación que los catalizadores preparados por IM, en sus respectivos contenidos metálicos.

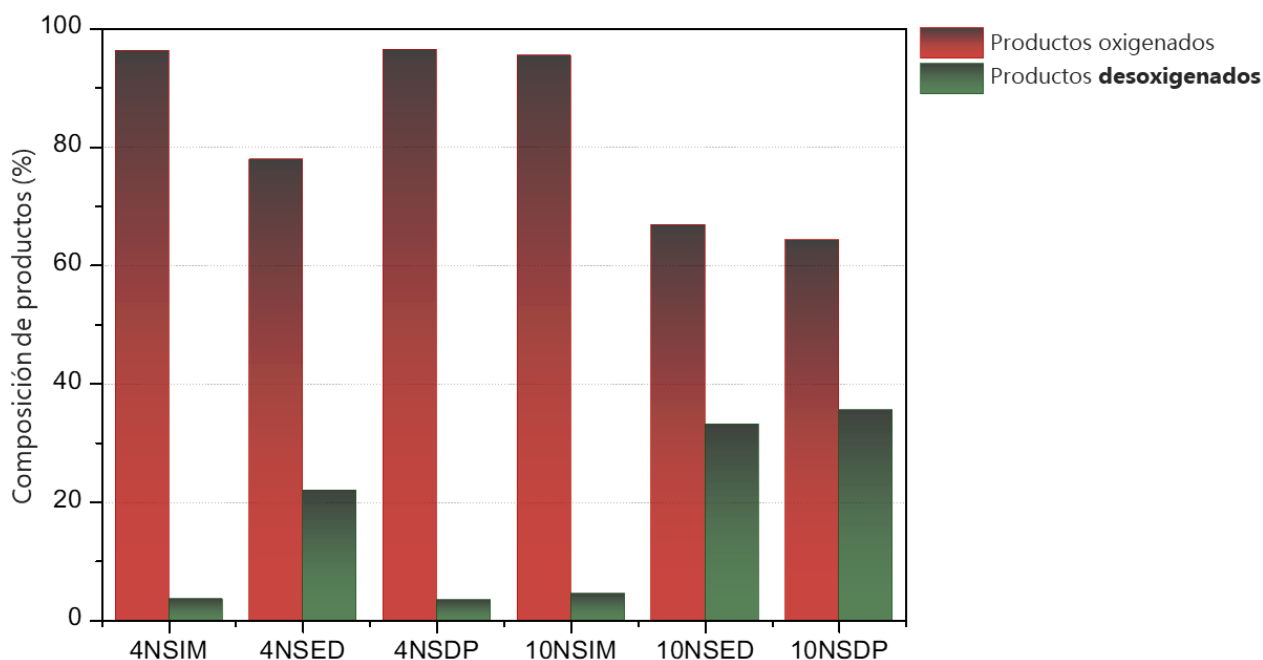


Fig. 53. Rendimiento de productos oxigenados y desoxigenados observado con cada catalizador en la HDO de anisol al 80 % de conversión de reactivo.

Se observó que, en bajos contenidos de níquel, con el método de ED se consiguió un mayor rendimiento de compuestos desoxigenados; mientras que, en altos contenidos de níquel, el método de DP presenta un mejor desempeño ligeramente mayor al método ED. Esto indica que, mecanísticamente, el catalizador 10NSDP fue más selectivo hacia los compuestos desoxigenados, pero el catalizador 10NSEd fue más activo durante la desoxigenación ($\uparrow k_2$).

Para confirmar las diferencias en selectividad hacia los productos sin oxígeno, se elaboró el perfil de desoxigenación en función de la conversión de reactivo presentado en la figura 54, tomando como máximo de referencia un 95 % de conversión. Este grafico refiere que los catalizadores preparados por ED en ambos contenidos metálicos presentaron un buen perfil de desoxigenación, que solo es superado por el catalizador 10NSDP.

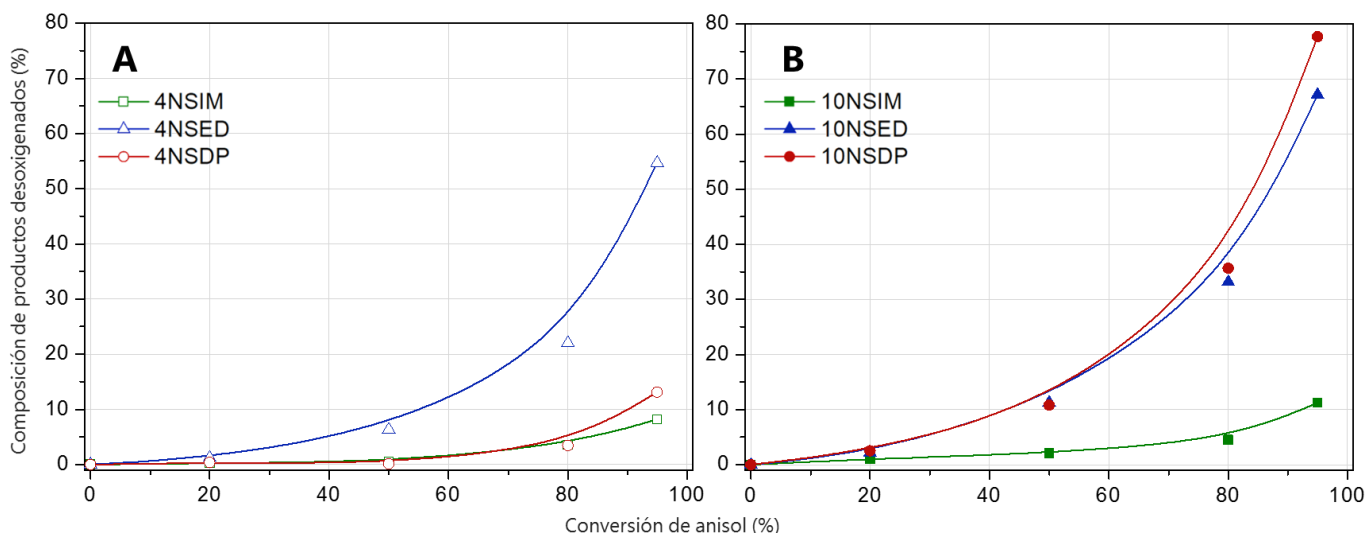


Fig. 54. Perfil de desoxigenación observado en la HDO de anisol a 280 °C con los catalizadores de A) 4 % y B) 10 % en peso de níquel sobre SBA-15.

Tanto para la hidrogenación de naftaleno como en la hidrodeseoxigenación de anisol, un tamaño de partícula de níquel pequeño aunado a una alta dispersión a consecuencia del uso de método de preparación con ED o DP, aumentó la actividad de los catalizadores favoreciendo el rendimiento de los productos saturados y desoxigenados, respectivamente. Particularmente, el rol de la acidez modificó la distribución de productos en función del modo de adsorción de las moléculas de estudio, donde con la presencia de la fase filossilicato de níquel se disminuyó la conversión de los productos intermediarios en comparación con los catalizadores preparados por ED.

Con las tres metodologías de preparación, un alto contenido de níquel se tradujo en un aumento de la actividad catalítica; aunque este aumento no es equiparable al aumento de contenido metálico. Por lo que, el mejor catalizador de la serie (normalizado por gramo de níquel) tanto para hidrogenación de aromáticos como para desoxigenación, fue el catalizador 4NSED. Con esta metodología se observó que no es necesario incrementar la cantidad de fase activa para obtener un alto desempeño catalítico.

6. Efecto de la variación en la relación Si/Al en el soporte para catalizadores Ni/Al-SBA-15 para las reacciones modelo de HID e HDO

6.1. Caracterización de soportes

6.1.1. MEB-EDX

Mediante el análisis químico por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) se estimó el contenido metálico de aluminio en cada soporte. De acuerdo con la relación Si/Al teórica propuesta, para un valor de 70, la contribución de aluminio en el soporte final representa el 1.54 % en peso del soporte sintetizado; mientras que para una relación Si/Al=50, la contribución de aluminio es del 2.16 % en peso. La tabla 16 presenta los resultados de un análisis semicuantitativo, encontrando que los contenidos metálicos son similares a los valores teóricos.

Tabla 16. Composición de aluminio en los soportes ASX determinados por SEM-EDX.

Soporte	Composición de aluminio (% en peso)		Relación Si/Al	
	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental
AS70	1.54	1.51	70	73
AS50	2.16	2.01	50	52

6.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN)

Mediante la resonancia magnética nuclear de ^{27}Al , se puede distinguir los átomos de aluminio que se encuentran en coordinación octaédrica (Oh) y que corresponden a óxido de aluminio (Al_2O_3) o bien, en coordinación tetraédrica (Td) y que se encuentran dentro de la mesoestructura formada por sílice generando la acidez de Brønsted. El primer escenario representado por el pico en 0 ppm y el segundo apareciendo en 52 ppm [135]. Los espectros de resonancia obtenidos para los soportes con aluminio se presentan en la figura 55.

Como tal, las intensidades no son debatibles, pero si la relación entre picos. De la integración de los picos se obtiene la relación Al(Td)/Al(Oh), y con base en el contenido de aluminio, se determinó la composición de especies Td y Oh en cada soporte. El material AS70 presentó ~19 % de especies de aluminio Oh y ~81 % de especies en coordinación Td, mientras que el soporte AS50 presentó ~17 % de especies Oh y ~83 % de especies Td.

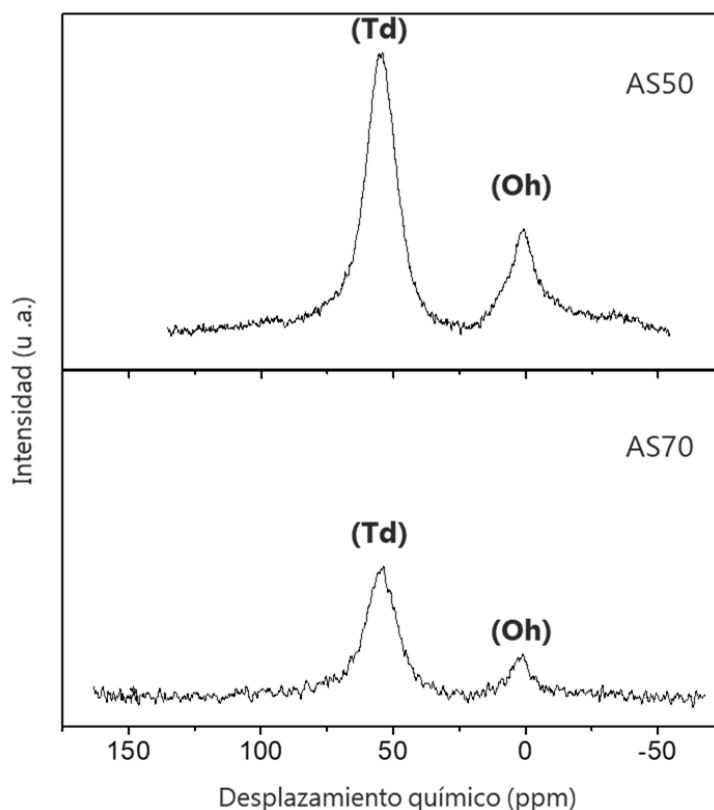


Fig. 55. Espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al de los soportes ASX.

De manera que, el soporte AS50 en la fase volumétrica, presenta la mayor cantidad de especies de aluminio en mesoestructura. Además, la única forma que aluminio se encuentre en coordinación Oh es como óxido, en dominios Al_2O_3 , aunque también es reconocida que la hidratación del soporte Al-SBA-15 contribuye con la señal observada a 0 ppm [136].

6.1.3. Fisisorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes sintetizados se presentan en la figura 56. Todos los soportes presentaron una isoterma tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, correspondiente a sólidos mesoporosos. El material SBA24 presentó un ciclo combinado de histéresis tipo H1 y H2, asociado en el primer caso a poros con canales cilíndricos de tamaño y distribución uniforme y, en el segundo caso, característico de poros tipo “cuello de botella” o de materiales que presentan percolación debido a los efectos de interconexión en la red de poros, lo cual es consistente con la literatura pues el aumento de temperatura de maduración del gel (condensación de SiO_2) disminuye las características de los microporos que conectan los canales cilíndricos principales. Este tipo de histéresis se ha observado en la mayoría de los óxidos inorgánicos [137].

Los gráficos de distribución de tamaños de poros de adsorción muestran en el soporte AS50 una distribución monomodal con una mayor población de poros con tamaños entre 70-130 Å. Mientras que en los soportes AS70 y SBA24 la distribución de tamaños de poro fue bimodal con un intervalo de tamaños importante de 70-110 y 60-105 Å, respectivamente. Como se observa en la figura 56B, el diámetro de poro de adsorción de los materiales ASX fue mayor que el del soporte SBA24, esto corresponde con el aumento del tamaño de las micelas acorde a la cantidad de isopropanol en la mezcla de reacción, el cual se forma por la hidrólisis del precursor de aluminio [138,139].

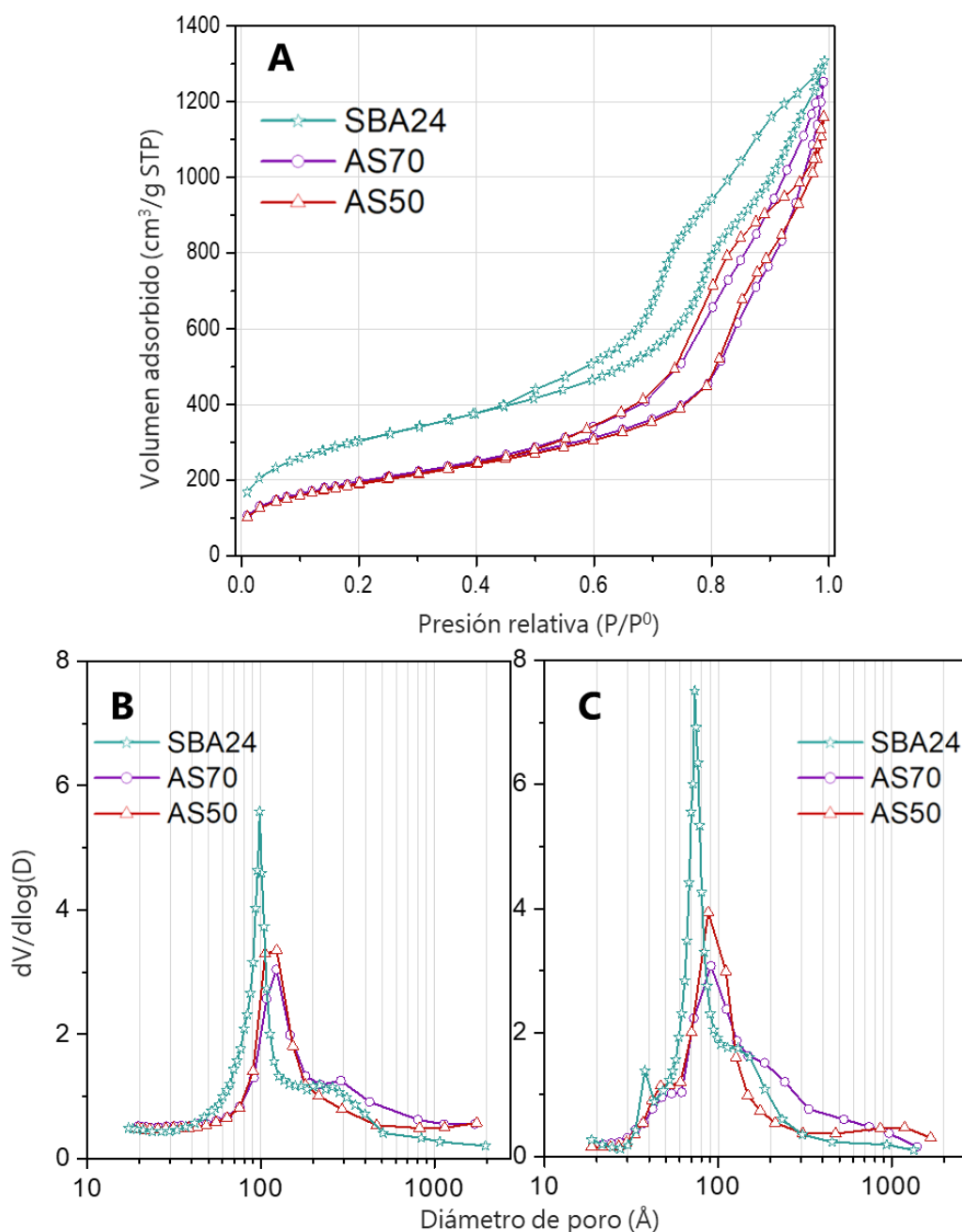


Fig. 56. A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes sintetizados y distribución de tamaños de poro de B) adsorción y C) desorción.

Las propiedades texturales determinadas a partir de las isothermas se presentan en la tabla 17. Se observó que el área superficial BET y el volumen de poro disminuyeron respecto al soporte SBA24 con la incorporación y aumento de contenido de aluminio. También la reducción en el área BET en estos materiales puede deberse a la incorporación incompleta de aluminio en la mesoestructura. En general, los soportes sintetizados presentaron altos valores de propiedades texturales, más altos que la mayoría de los silico-aluminatos, sílices y γ -Al₂O₃ revisados en la sección de antecedentes.

Tabla 17. Propiedades texturales de los soportes sintetizados.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	D _{ads} (Å)	D _{des} (Å)
SBA24	1061	81	2.00	0.037	98; 300	38; 73; 180
AS70	708	44	1.68	0.010	120; 290	48; 91; 190
AS50	690	36	1.57	0.007	116	48; 91

6.1.4. Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos (DRX)

Con la difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos se confirmó que los soportes SBA24 y AS en las dos relaciones molares, presentaron al menos dos señales en 0.76 y 1.42 ° (2θ) asociadas a los planos (100) y (110) (Fig. 57), indicando cierto grado de ordenamiento de poros, aunque en menor medida que el soporte SBA-15 dado el abatimiento de la reflexión correspondiente al plano (200) (1.64 ° 2θ).

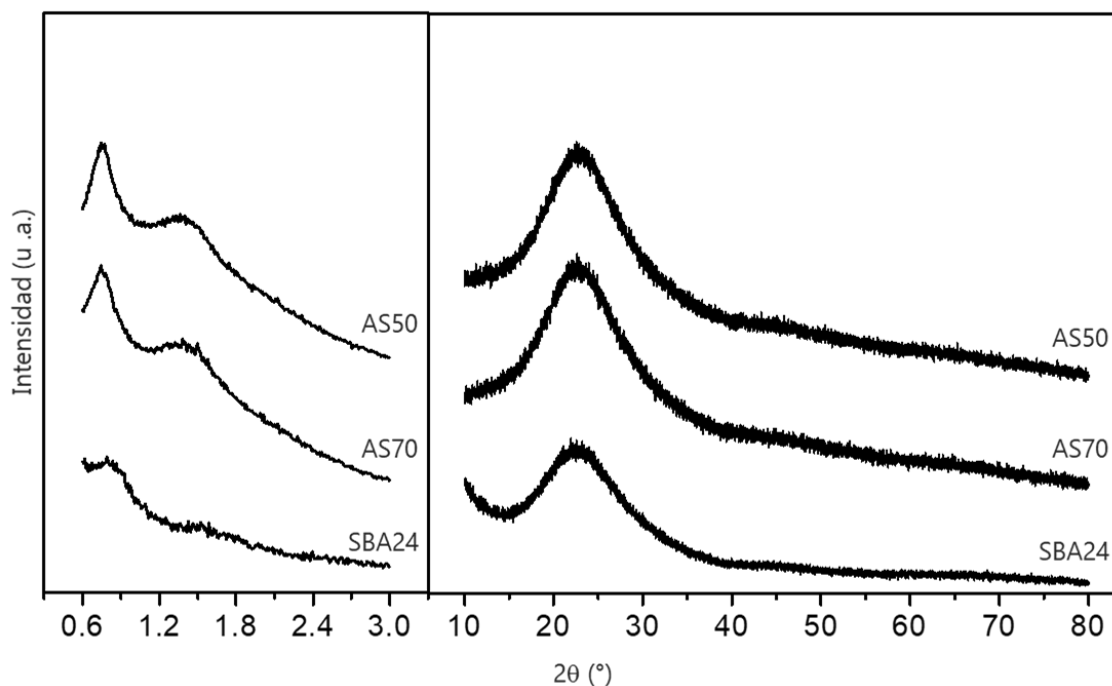


Fig. 57. Difractogramas de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos de los soportes sintetizados.

Este grado de ordenamiento es consistente con la disminución de ensamble de las micelas dadas las condiciones de síntesis de los soportes SBA24 y ASX ($\text{pH} = 1.5$, $110\text{ }^\circ\text{C}$). Los difractogramas correspondientes a ángulos altos muestran una banda ancha en el intervalo $15\text{-}37\text{ }^\circ$ (2θ) característico de la sílice amorfa [127]. Los parámetros de celda calculados para estos materiales se presentan en la tabla 18, donde se puede observar que el soporte SBA24 presenta un espesor de pared de 2.9 nm mientras que, con la adición de aluminio, el espesor de pared disminuyó dado el aumento del tamaño de poro por la presencia de isopropanol en el medio de síntesis. Sin embargo, la diferencia del espesor de pared entre el soporte AS70 y AS50 puede conducir a una mayor estabilidad hidrotérmica con mayor contenido de aluminio formando parte de la mesoestructura.

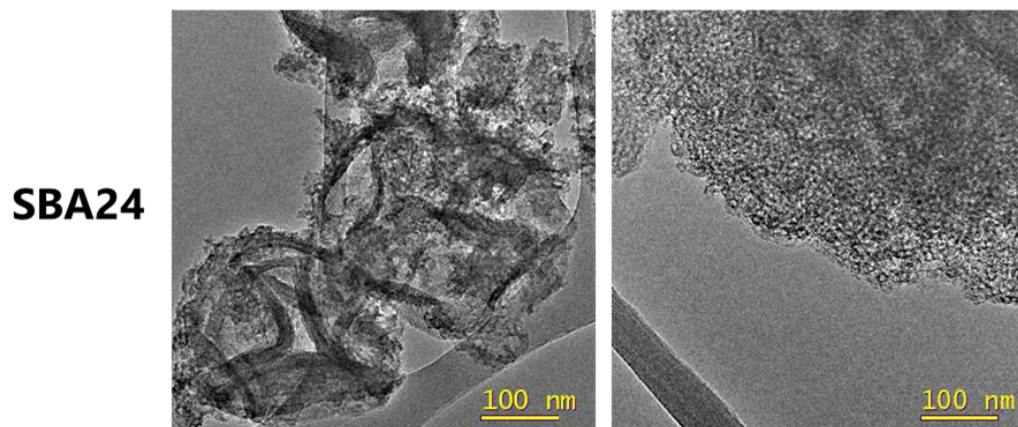
Tabla 18. Parámetros de celda y espesor de pared de los soportes sintetizados.

Soporte	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	D_{ads} (nm)	δ (nm)
SBA24	11.0	12.7	9.8	2.9
AS70	11.6	13.4	12.0	1.4
AS50	11.6	13.4	11.6	1.8

6.1.5. METAR

Las imágenes de la estructura de los soportes se obtuvieron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), presentadas en la figura 58.

El arreglo de poros es difícil de observar en el soporte SBA24, lo que está de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X de ángulos bajos. Sin embargo, en las muestras que contienen aluminio la identificación de las zonas con arreglo de poros fue posible. Lo cual hace inferir que, también las condiciones ácidas más suaves durante la síntesis de los materiales ASX (respecto de SBA-15) repercuten en la preservación del arreglo de poros hexagonal.



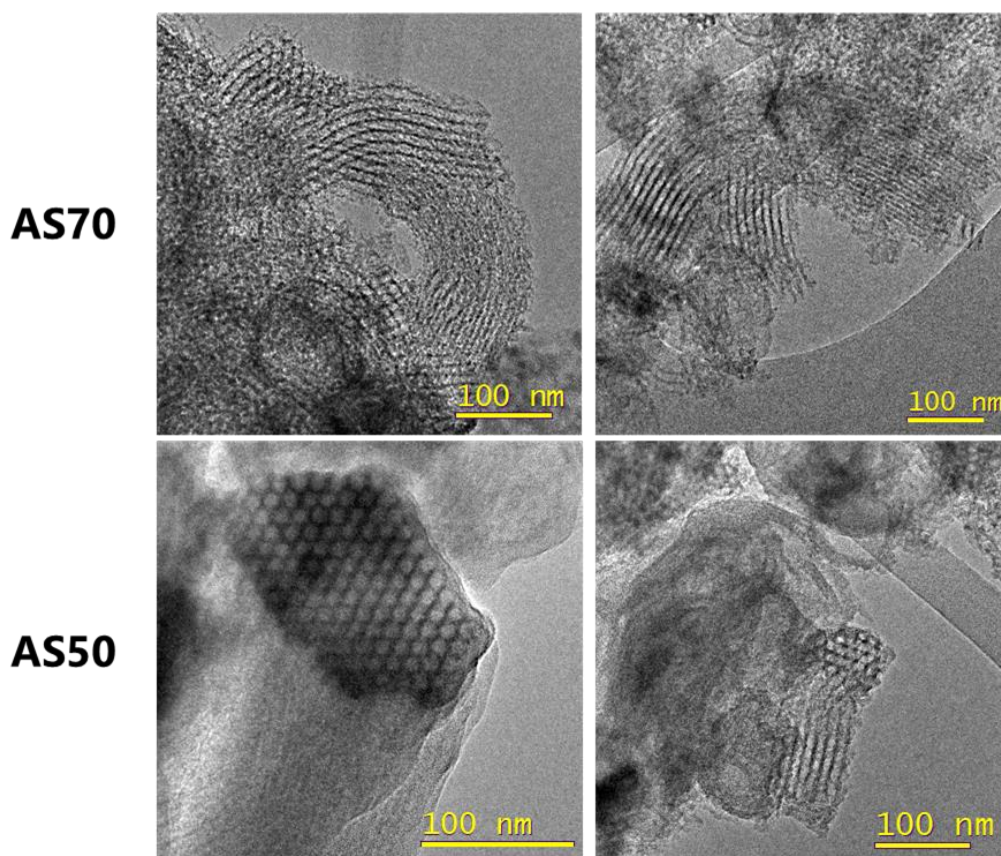


Fig. 58. Micrografías de transmisión de alta resolución de los soportes sintetizados.

Es importante recalcar que independientemente del arreglo de poros, los cuatro soportes presentaron propiedades texturales importantes como alta área superficial y alto volumen de poro.

6.1.6. Desorción de Amoniac a Temperatura Programada (DATP)

La intención de incorporar aluminio al SBA-15 fue para introducir acidez al soporte. Es por ello, que se utilizó la desorción de amoniaco a temperatura programada para determinar la fuerza y cuantificar la acidez superficial. En la figura 59 se presentan los perfiles de desorción de amoniaco en función de la temperatura de los soportes sintetizados y en la tabla 19 la cuantificación en los tres intervalos de temperatura asociados a sitios ácidos débiles, medios y fuertes.

Se observó que el soporte SBA24 presentó una baja cantidad de sitios ácidos y que, con la incorporación de aluminio, la acidez incrementó de acuerdo al contenido de aluminio. De manera que los soportes AS70 y AS50 presentaron 4 y 4.5 veces más acidez que el soporte de referencia.

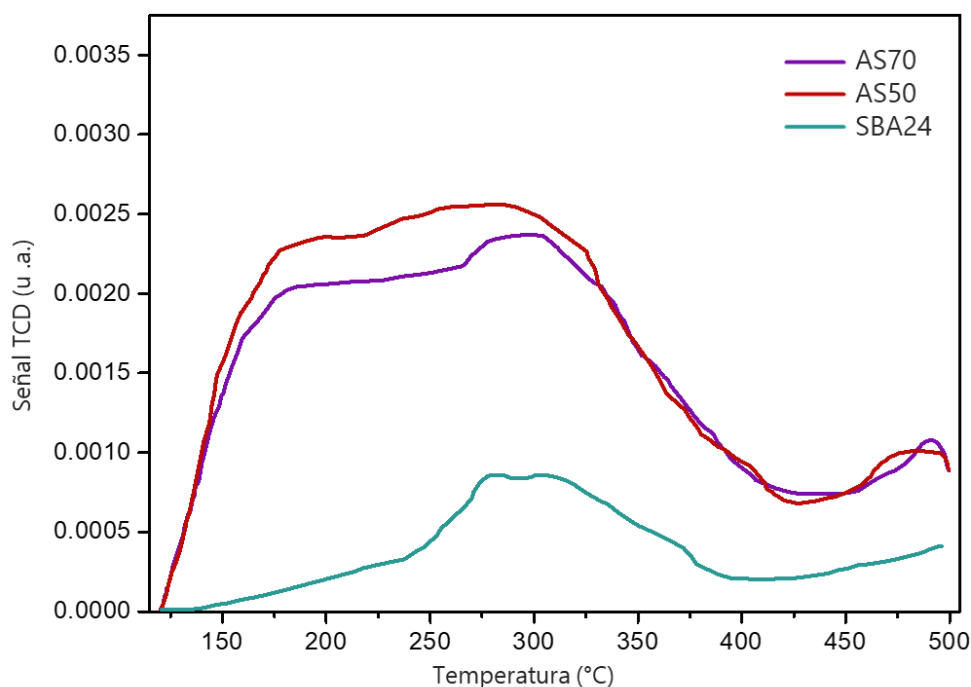


Fig. 59. Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada de los soportes sintetizados.

Tabla 19. Sitios ácidos determinados por TPDA en los soportes sintetizados.

Soporte	Débiles	Medios	Fuertes	Total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	
	120-200 °C	200-400 °C	400-500 °C	
SBA24	3.6	45.8	13.5	62.9
AS70	61.5	160.9	37.6	260.0
AS50	73.6	196.4	12.1	282.1

Entre estos dos soportes, la cantidad de sitios ácidos débiles y de fuerza media fueron los que más incrementaron con el aumento de contenido de aluminio. Este hecho puede atribuirse a la mayor cantidad de especies Al(Td) en el soporte AS50.

6.2. Caracterización de catalizadores de Ni/Al-SBA-15 oxidados

6.2.1. MEB-EDX

El contenido de níquel depositado en cada catalizador se estimó con el análisis químico por microscopía electrónica de barrido. En la figura 60 se puede observar que, en todos los catalizadores, la cantidad de níquel promedio se encuentra cercana al valor nominal.

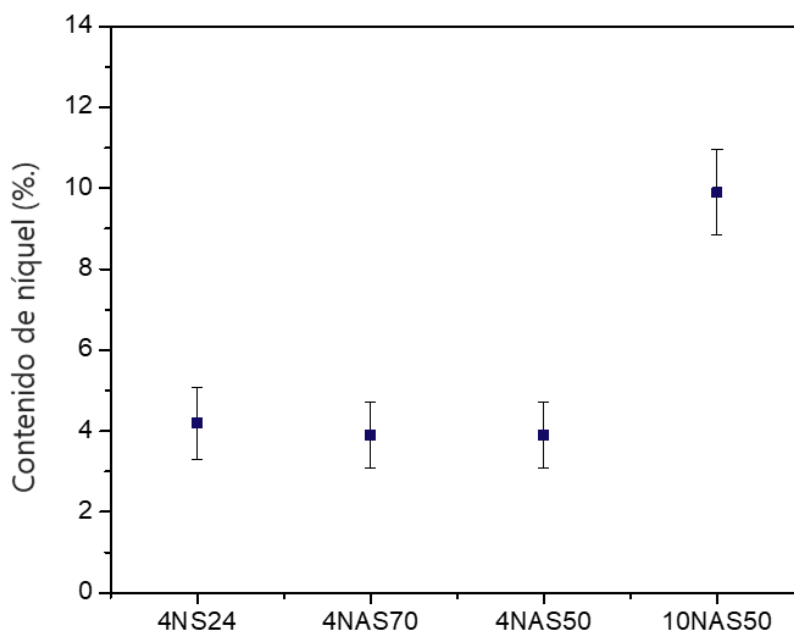


Fig. 60. Estimación del contenido de níquel en la segunda serie de catalizadores.

El error asociado a esta medición depende de la zona de la muestra en que se realiza el conteo, por lo que puede haber regiones con mayor o menor cantidad de níquel del esperado. Sin embargo, el valor promedio obtenido fue de 4.2, 3.9, y 3.9 % en peso de níquel para los catalizadores 4NS24, 4NAS70 y 4NAS50, respectivamente, además de 9.9 % en peso para el catalizador 10NAS50.

6.2.2. Fisorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la segunda serie de catalizadores se encuentran en la figura 61A. Con el níquel depositado, los catalizadores conservaron la forma característica de la isoterma de sus respectivos soportes.

Por otro lado, la distribución de diámetro de poro de adsorción (Fig. 61B) indica un comportamiento predominantemente bimodal para el catalizador 4NS24 con presencia de poros entre 50 y 120 Å y en menor proporción, con tamaños de 150-400 Å; mientras que, en el resto de los catalizadores los diámetros de poro son más grandes, con una distribución importante de 80-200 Å y en el caso del catalizador 4NAS70, una contribución más de poros con tamaños entre 200-500 Å. Durante la desorción (Fig. 61C), en el catalizador 4NS24 se generó una nueva porosidad, indicando que el óxido de níquel puede estar obstruyendo algunas entradas de poros.

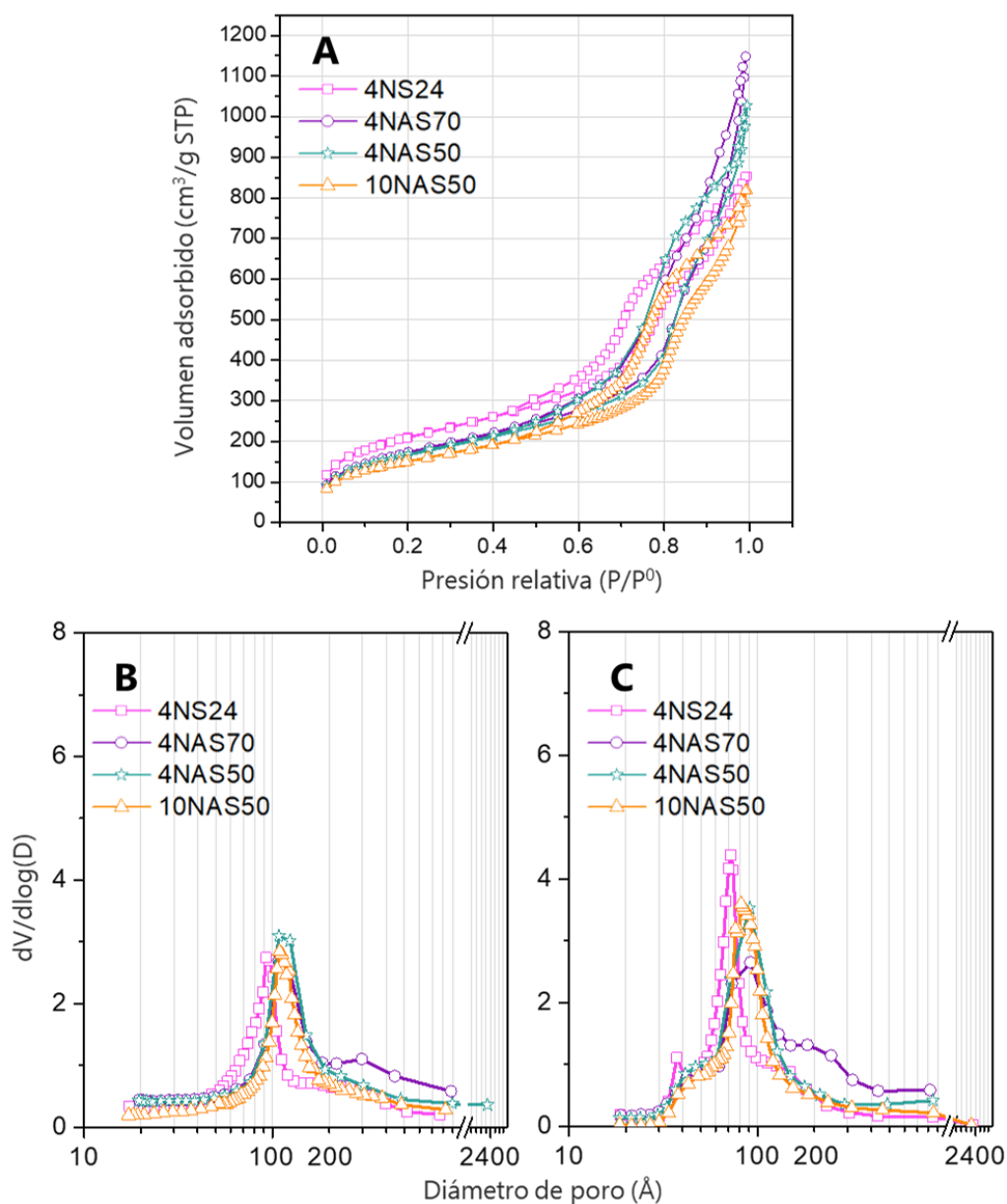


Fig. 61. A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la segunda serie de catalizadores. Distribución de tamaños de poro de B) adsorción y C) desorción.

Tabla 20. Propiedades texturales de la segunda serie de catalizadores y sus soportes.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	D_{ads} (\AA)	D_{des} (\AA)
SBA24	1061	81	98; 300	38; 73; 180
4NS24	733	59	96; 238	38; 72
AS70	708	44	123; 290	48; 91; 190
4NAS70	627	22	114; 298	91; 208
AS50	690	36	116	48; 91
4NAS50	605	20	115	41; 91
10NAS50	535	23	114	41; 87

En la tabla 20 se presentan las propiedades texturales de la segunda serie de catalizadores, en la cual se puede ver la disminución de las propiedades texturales debido al aumento en la densidad del material respecto a las propiedades de sus respectivos soportes, además de otras contribuciones. Particularmente, el área superficial BET del catalizador 4NS24 disminuyó en ~31 % con respecto al área del soporte SBA24, representando un valor mayor del esperado por el aumento de densidad del material. Esto puede atribuirse a la deposición de níquel y al bloqueo de los poros como se observó en la distribución multimodal de tamaños de poro durante la desorción.

De manera análoga, las propiedades texturales como área BET y diámetros de poro siguen siendo atractivas en comparación con algunos aluminosilicatos reportados en la literatura [140]. A diferencia de la primera serie de catalizadores, con esta serie se obtuvieron mesoporos más grandes a consecuencia de las condiciones de síntesis.

6.2.3. Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos (DRX)

Los difractogramas de rayos X de ángulos bajos de esta serie de catalizadores (Fig. 62), muestran que, el arreglo hexagonal del material se mantuvo con la incorporación de óxido de níquel, aunque con un grado de ordenamiento menor que en la primera serie de catalizadores, dado que solo se presentaron dos reflexiones en lugar de 3, asociadas a los planos (100) y (110) que se observaron en los soportes.

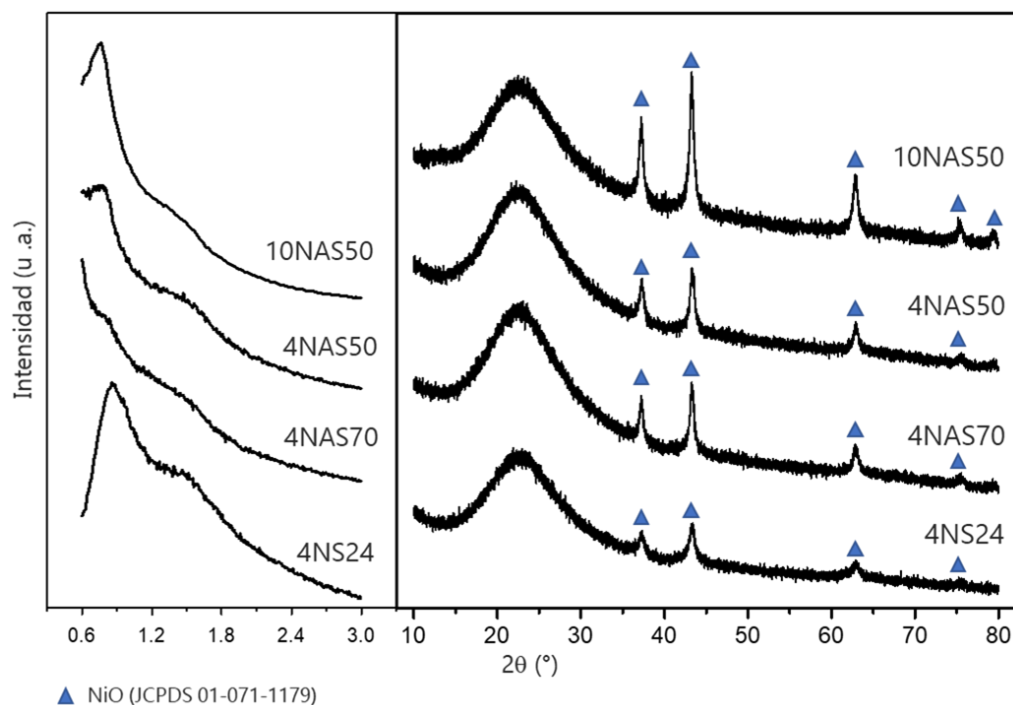


Fig. 62. Difractogramas de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos de la segunda serie de catalizadores sintetizados.

Los parámetros de celda calculados para esta serie de catalizadores se reportan en la tabla 21. Se observó que en los catalizadores con 4 % en peso de níquel, solo el catalizador 4NS24 presentó un menor valor de espesor de pared con respecto a su soporte, indicando la contracción de la estructura durante el proceso de calcinación; mientras que en los catalizadores soportados en AS70 y AS50 preservaron el valor de espesor de pared de su respectivo soporte y solo cuando el contenido de níquel se aumentó a 10 % en peso en el catalizador 10NAS50, el espesor de pared aumentó, asociado a la deposición (y posible aglomeración) de óxido de níquel dentro de los poros del soporte AS50. Estos resultados apuntan a una alta estabilidad térmica de los soportes ASX frente a la temperatura de calcinación de los catalizadores.

Por otro lado, los patrones de difracción en ángulos altos muestran que todos los catalizadores presentaron reflexiones en 37.2, 43.3, 62.9, 75.4 y 79.3 ° 2 θ asociados a la fase de óxido de níquel (NiO, JCPDS 01-071-1179). Con la ecuación de Scherrer (Ec. 7) se determinaron los tamaños de los cristales de óxido de níquel, presentados en la tabla 22.

Tabla 21. Parámetros de celda y espesor de pared en los catalizadores de la segunda serie.

Muestra	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)	D _{ads} (nm)	δ (nm)	δ_{SOPORTE} (nm)
4NS24	10.6	12.2	9.6	2.6	2.9
4NAS70	11.1	12.8	11.4	1.4	1.4
4NAS50	11.5	13.3	11.5	1.8	1.8
10NAS50	11.6	13.4	11.4	2	1.8

Tabla 22. Tamaño de cristal NiO en la segunda serie de catalizadores.

Catalizador	2 θ (°)	FWHM (°2 θ)	τ (nm)
4NS24	43.3	0.71	14.5 ± 0.3
4NAS70	43.3	0.57	19.0 ± 0.2
4NAS50	43.3	0.61	17.5 ± 0.3
10NAS50	43.3	0.54	20.3 ± 0.2

En esta serie de catalizadores, los cristales de NiO presentaron tamaños más grandes que los de la primera serie, por lo que, en principio, la presencia de aluminio en el soporte no mejoró la dispersión de óxido de níquel y puede deberse a que NiO se encuentra interaccionando con los átomos de aluminio formando también aglomerados. Las diferencias observadas entre los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 pueden corresponder con la cantidad de aluminio en la mesoestructura, donde a mayor cantidad como en el soporte AS50, se pueden establecer más interacciones con las partículas de óxido de níquel reduciendo el tamaño de los cristales y solo cuando se aumenta el contenido de níquel, el tamaño de cristal crece por aglomeración de fase activa.

6.2.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa de la segunda serie de catalizadores se presentan en la figura 63. Los espectros obtenidos son similares a los de los catalizadores de la serie 1 preparados por el mismo método (impregnación incipiente húmeda) con una señal importante entre 200 y 350 nm correspondiente a la transferencia de carga ligante-metal y los máximos centrados en 279, 299, 297 y 296 nm para los catalizadores 4NS24, 4NAS70, 4NAS50 y 10NAS50, respectivamente.

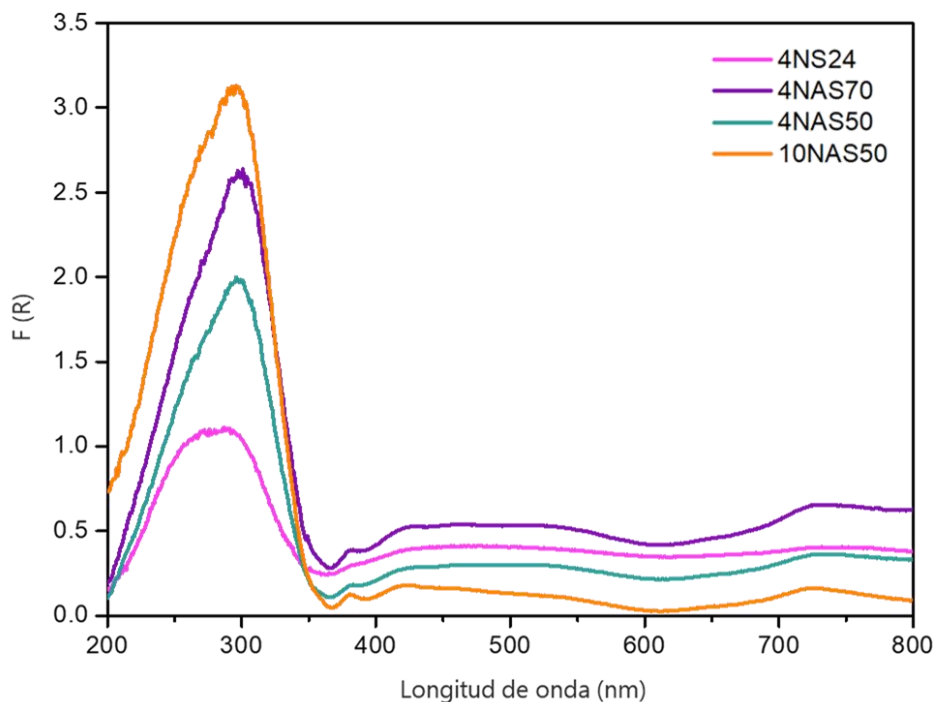


Fig. 63. Espectros de reflectancia difusa UV-VIS de la segunda serie de catalizadores.

Por otro lado, los catalizadores NASX presentaron además de las señales descritas en 425 y 730 nm adscritas a níquel en coordinación octaédrica de la fase NiO, una señal en 381 nm característica de iones de níquel en coordinación octaédrica distorsionada de la fase NiO [141]. Con el aumento de contenido de níquel en el soporte AS50, la posición del máximo de la señal de transferencia de carga se mantuvo invariable, sin embargo, la relación en la intensidad es proporcional a las especies que reflejan la energía irradiada, teniendo así mayor reflectancia en el catalizador 10NAS50 debido al mayor contenido de níquel en este catalizador.

Adicionalmente, se calculó energía de borde asociada en los catalizadores (Tabla 23) a partir de los gráficos de $[F(R) \cdot E]^2$ (Fig. 64). En esta segunda serie de catalizadores no hubo variación significativa en los valores de energía de borde que indiquen diferencias en la dispersión de las especies de NiO, pero si evidencian una dispersión mayor de NiO por acción del soporte comparado con la energía de borde de NiO másico.

De hecho, presentaron un valor similar al observado en el catalizador preparado por el mismo método en la primera serie de catalizadores. Este resultado confirma lo observado por difracción de rayos X, que la presencia de aluminio en el soporte no benefició una buena dispersión de níquel.

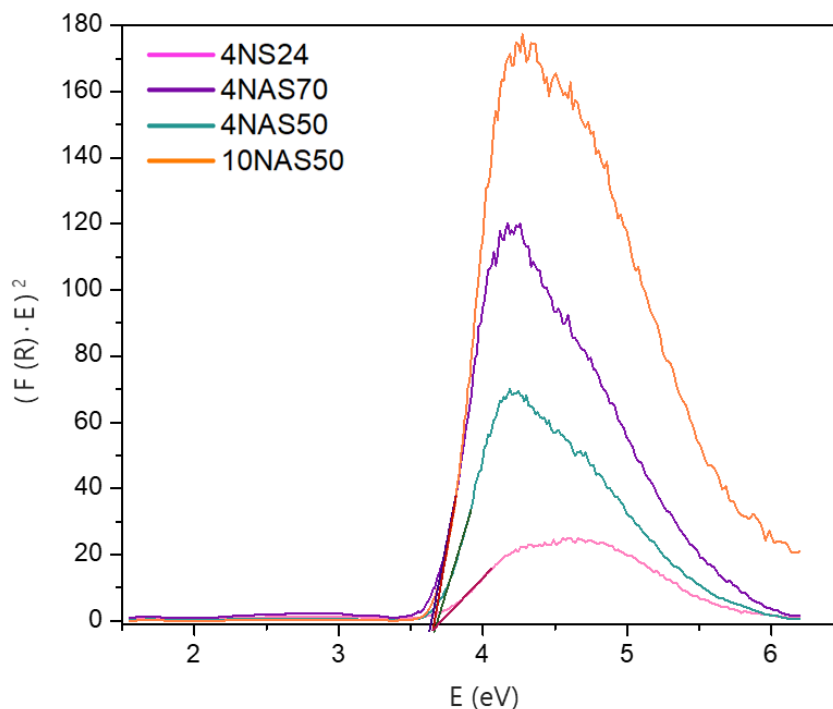


Fig. 64. Borde de absorción y determinación gráfica de la energía de borde en los catalizadores Ni/Al-SBA-15.

Tabla 23. Tamaño de cristal NiO en los catalizadores que presentaron esta fase.

Catalizador	E_g (eV)
NiO másico	2.1
4NS24	3.7
4NAS70	3.6
4NAS50	3.7
10NAS50	3.7

6.2.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Los perfiles de reducción a temperatura programada de la segunda serie de catalizadores se presentan en la figura 65. En el catalizador 4NS24 se presentaron dos máximos en 316 y 395 °C, donde la amplitud del pico indica una contribución de especies de NiO reducibles con diferentes grados de aglomeración. Por otro lado, el catalizador 4NAS70, presentó un pico de reducción simétrico, indicando una mayor homogenización de tamaño de las especies NiO, con un máximo de reducción en 357 °C y una mínima población de especies con mayor interacción metal-soporte que se reducen en 520 °C.

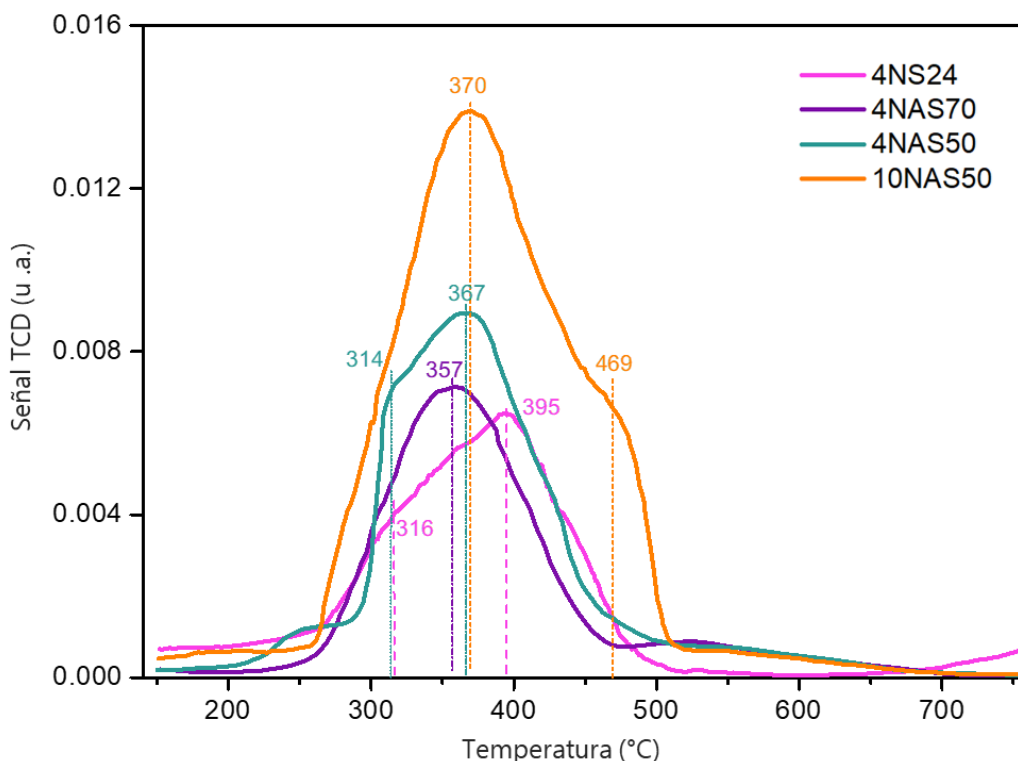


Fig. 65. Perfiles de reducción de la segunda serie de catalizadores.

Mientras que en el catalizador 4NAS50, se presenta una mayor contribución de especies de NiO con diferente grado de aglomeración debido al pico de reducción que es más ancho que el del catalizador 4NAS70, encontrando máximos de reducción en 252, 314, 367 y 429 °C, y que al incrementar el contenido de níquel a 10 % en peso, se obtuvieron dos máximos en 370 y 469 °C. Mientras que el pico de reducción observado en 520 °C, dado que solo se observó en los catalizadores con soporte ASX, puede asociarse a la reducción de especies de níquel con alta interacción con el soporte, posiblemente con las especies en dominios extra-estructura en los que aluminio se encuentra en coordinación octaédrica y que reducen a alta temperatura de acuerdo con lo reportado para sistemas Ni/Al₂O₃ [142].

En esta segunda serie de catalizadores, se observó un desplazamiento de los máximos de reducción a menores temperaturas en comparación con los catalizadores de referencia 4NSIM y 10NSIM de la primera serie, donde además los perfiles de reducción son más estrechos. El hecho de que la temperatura de reducción de níquel disminuya en los catalizadores tiene un efecto importante para la activación de este, ya que entre más especies reducidas se tenga, mayor cantidad de fase activa estará disponible. Para ello, también se calculó el grado de reducción de níquel en cada catalizador (Tabla 24).

Tabla 24. Composición química y consumo de hidrógeno de los catalizadores preparados.

Catalizador	Contenido de níquel (%)	Consumo de H ₂ (mmol/g)		α
		Experimental	Teórico	
4NS24	4.2	0.71	0.72	0.98
4NAS70	3.9	0.58	0.66	0.88
4NAS50	3.9	0.65	0.66	0.98
10NAS50	9.9	1.25	1.69	0.74

El catalizador 4NAS70 que presentó un tamaño de cristal de NiO de 19.0 nm, tuvo un consumo de hidrógeno consistente a un grado de reducción de 0.88, mientras que el catalizador 4NAS50 con un tamaño de cristal de 17.5 nm, presentó un grado de reducción de 0.98 y cuando se aumentó la carga metálica (con un aumento de tamaño de cristal asociado a 20.3 nm), el valor del grado de reducción disminuyó a 0.74. Estos resultados apuntan a una relación entre el tamaño de cristal de NiO con la facilidad para su reducción en el intervalo completo de temperatura de medición y al parecer, independiente del contenido de aluminio.

Para determinar efectos sobre la reducibilidad de níquel en interacción con aluminio, es conveniente analizar los tamaños de partícula una vez activado cada catalizador.

6.2.6. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (DATP)

La acidez superficial se determinó mediante la desorción de amoníaco a temperatura programada, obteniendo los perfiles de desorción mostrados en la figura 66. Se puede observar que el catalizador 4NS24 presentó la menor cantidad de sitios ácidos de la serie, mientras que los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 presentan perfiles de desorción similares, sobresaliendo en el catalizador 4NAS50 una mayor cantidad de sitios que desorben amoníaco a altas temperaturas, conocidos como sitios ácidos fuertes. También es importante resaltar, que con el aumento de contenido de níquel en el catalizador 10NAS50, el perfil de desorción se conservó. Esto es que la fuerza ácida no se afectó, sino que la cantidad de sitios ácidos aumentó por la presencia de níquel.

La tabla 25 resume los resultados de cuantificación de sitios ácidos, separados por fuerza ácida de acuerdo a la temperatura a la cual se desorbió amoníaco. Se observó que en los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, la cantidad de sitios ácidos disminuyó en 4 y 9 % con respecto a la cantidad de sitios ácidos de cada soporte. Este hecho confirma el bloqueo de los sitios ácidos del soporte con el depósito de óxido de níquel. Caso contrario, con el aumento del contenido de níquel soportado en AS50, predominaron las características ácidas del óxido de níquel, aumentando la acidez del catalizador.

Sin embargo, la cantidad de sitios ácidos totales en los catalizadores soportados en ASX se mantuvo alta y creciente conforme a la cantidad de aluminio.

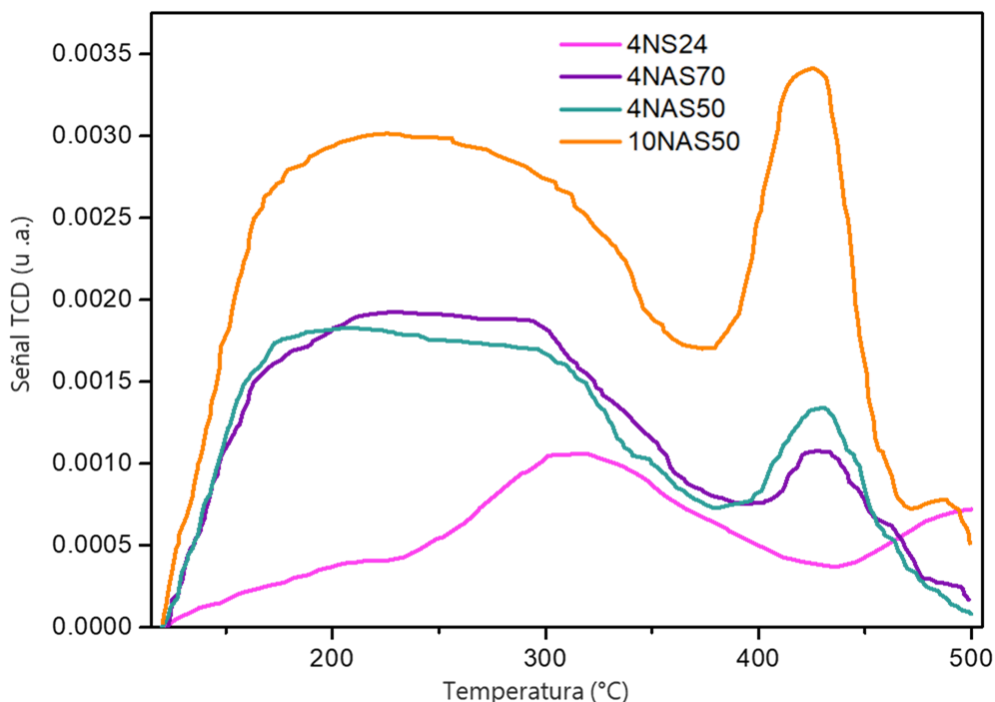


Fig. 66. Perfiles de desorción de amoníaco a temperatura programada de la segunda serie de catalizadores.

Tabla 25. Determinación de sitios ácidos por TPDA en la segunda serie de catalizadores.

Catalizador	Débiles	Medios	Fuertes	Total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Acidez total de su soporte ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 120-200 °C	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 200-400 °C	($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$) 400-500 °C		
4NS24	17.5	90.0	38.3	145.8	62.9
4NAS70	58.1	155.8	35.8	249.7	260.0
4NAS50	64.9	148.7	42.4	256.0	282.1
10NAS50	94.0	244.4	97.5	435.8	282.1

6.2.7. FT-IR de piridina adsorbida

Con la adsorción de piridina se determinaron y cuantificaron los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en los catalizadores 4NS24, 4NAS70 y 4NAS50. Los espectros de infrarrojo obtenidos de la desorción de piridina a 100 °C se presentan en la figura 67.

Los espectros de desorción de piridina muestran las principales diferencias en la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted en los catalizadores, los primeros se identifican por la banda de absorbancia en 1455 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión ν_{19b} C-C de piridina no protonada.

Mientras que los sitios de Brønsted se identifican por la banda a 1545 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión ν_{19b} C-C de piridina protonada (ion piridinio) [143]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 26.

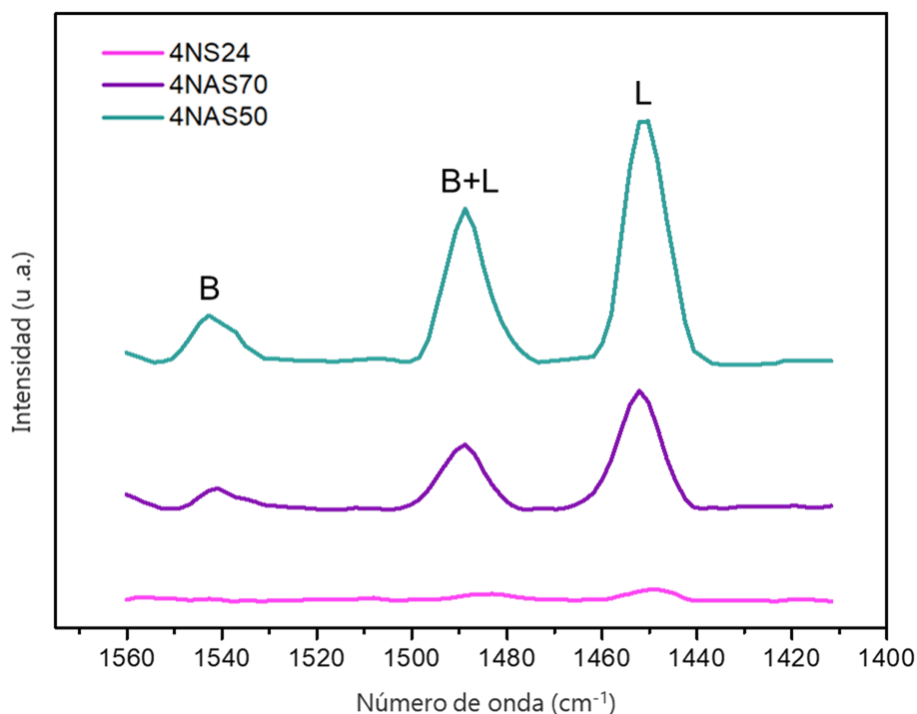


Fig. 67. Espectros infrarrojos de piridina adsorbida en la superficie de los catalizadores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 26. Determinación de sitios ácidos por IR de piridina adsorbida en la segunda serie de catalizadores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Catalizador	Lewis	Brønsted
	($\mu\text{mol Pi/g}$)	($\mu\text{mol Pi/g}$)
4NS24	316	0
4NAS70	163	65
4NAS50	248	68

Se observa que con el catalizador 4NS24, se identificaron principalmente sitios ácidos de Lewis. Mientras que los catalizadores con soporte ASX presentaron contribución de sitios ácidos tipo Brønsted, como se esperaba por la adición de aluminio en la mesoestructura y confirmado por la presencia de aluminio tetraédrico en los espectros de RMN de ^{27}Al , donde la diferencia encontrada de 65 a $68\ \mu\text{mol Pi/g}$ en los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, respectivamente, fue acorde a la cantidad de aluminio adicionada.

Cabe resaltar que la cantidad de sitios ácidos de Lewis fue promovida en el catalizador 4NAS50, dado que presentaron menor tamaño de partícula de NiO y con lo cual se puede inferir una mayor distribución de óxido de níquel en superficie en el soporte AS50 que en el soporte AS70.

6.3. Caracterización de catalizadores de Ni/Al-SBA-15 reducidos

6.3.1. Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos y altos (DRX)

Los catalizadores reducidos se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos para ver la estabilidad y características de la fase activa. Los difractogramas obtenidos se presentan en la figura 68. En los catalizadores con 4 % de níquel se presentaron dos reflexiones a 44.4° y 51.7° (2θ) características de níquel metálico (JCPDS 01-071-4655) ([ANEXO 4](#)), mientras que en el catalizador 10NAS50, además de las señales correspondientes a níquel metálico, se obtuvieron también dos reflexiones a 43.3 y 62.9° (2θ), asociadas a la fase de NiO. Esto indica que los catalizadores con alta carga de níquel, presentaron una contribución importante de especies de NiO sin reducir como se observó en los perfiles de reducción.

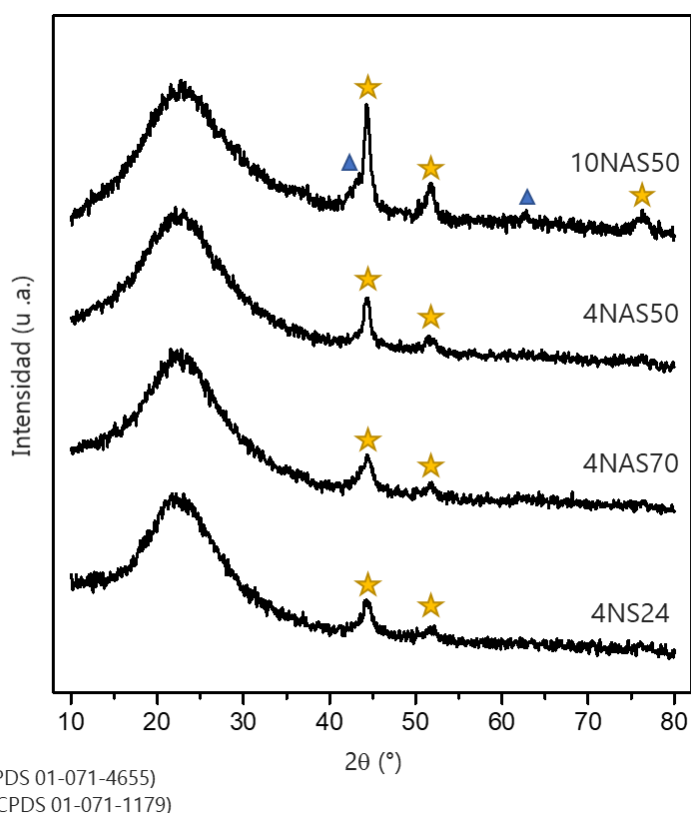


Fig. 68. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores activados de la segunda serie.

El níquel metálico se obtuvo en todos los catalizadores, pero entre ellos presentaron diferencias en el tamaño de cristal de Ni determinados con la ecuación de Scherrer y reportados en la tabla 27. Recordando que en la fase NiO se obtuvieron tamaños de 14.5, 19.0, 17.5 y 20.3 nm para los catalizadores 4NS24, 4NAS70, 4NAS50 y 10NAS50, respectivamente. Una vez reducidos, se encontró una disminución de tamaño de cristal importante del 8 % para el catalizador 4NS24, 45 % para 4NAS70, 35 % para 4NAS50 y del 15 % para 10NAS50.

Estos resultados apuntan a una mejora en las propiedades de reducibilidad de níquel relacionadas con la interacción metal-soporte, que fue menor que en el caso de los catalizadores Ni/SBA-15 de la primera serie.

Tabla 27. Tamaño de cristal de Ni metálico en la segunda serie de catalizadores.

Catalizador	2 θ (°)	FWHM (° 2 θ)	τ (nm)
4NS24	44.4	0.76	13.4 \pm 0.3
4NAS70	44.4	0.94	10.5 \pm 0.4
4NAS50	44.4	0.88	11.3 \pm 0.4
10NAS50	44.4	0.62	17.2 \pm 0.3

Particularmente, en el catalizador 4NAS70 esta disminución del tamaño de cristal puede relacionarse con los resultados de perfil de reducción, donde este catalizador presentó mayor homogeneidad de especies reducibles por debajo de la temperatura de activación, por lo que la mayoría de las especies de NiO presentes debieron reducirse en la misma medida, disminuyendo el tamaño de partícula promedio registrado por DRX.

6.3.2. METAR

Para estimar la distribución de tamaño de partícula en cada catalizador, se obtuvieron las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, de las cuales se midieron los tamaños de las partículas de níquel metálicas y se elaboraron los respectivos histogramas para determinar el tamaño de partícula promedio.

En la figura 69 se muestran las micrografías de los catalizadores 4NSBA24 y 4NAS70. Las partículas de níquel en este catalizador presentaron un tamaño entre 5 y 25 nm con un tamaño promedio de 13 nm. Mientras que en el catalizador 4NAS70, en determinadas regiones se distinguen los poros cilíndricos correspondientes con el arreglo hexagonal y tamaños de partícula de Ni más pequeños, rondando entre 3 y 20 nm con un tamaño promedio de 10 nm.

Por otro lado, las micrografías de los catalizadores 4NAS50 y 10NAS50 muestran micrografías con mayor ordenamiento de poros, incluso distinguiéndose la forma característica tipo "panal de abeja" del arreglo hexagonal, con partículas de níquel cuyos tamaños varían de 2 a 23 nm, con una alta población de partículas de \sim 11.5 nm; mientras que, en el catalizador con alto contenido de níquel, se observan partículas más grandes, con tamaños entre 6 y 30 nm, presentando un valor promedio de 16.5 nm.

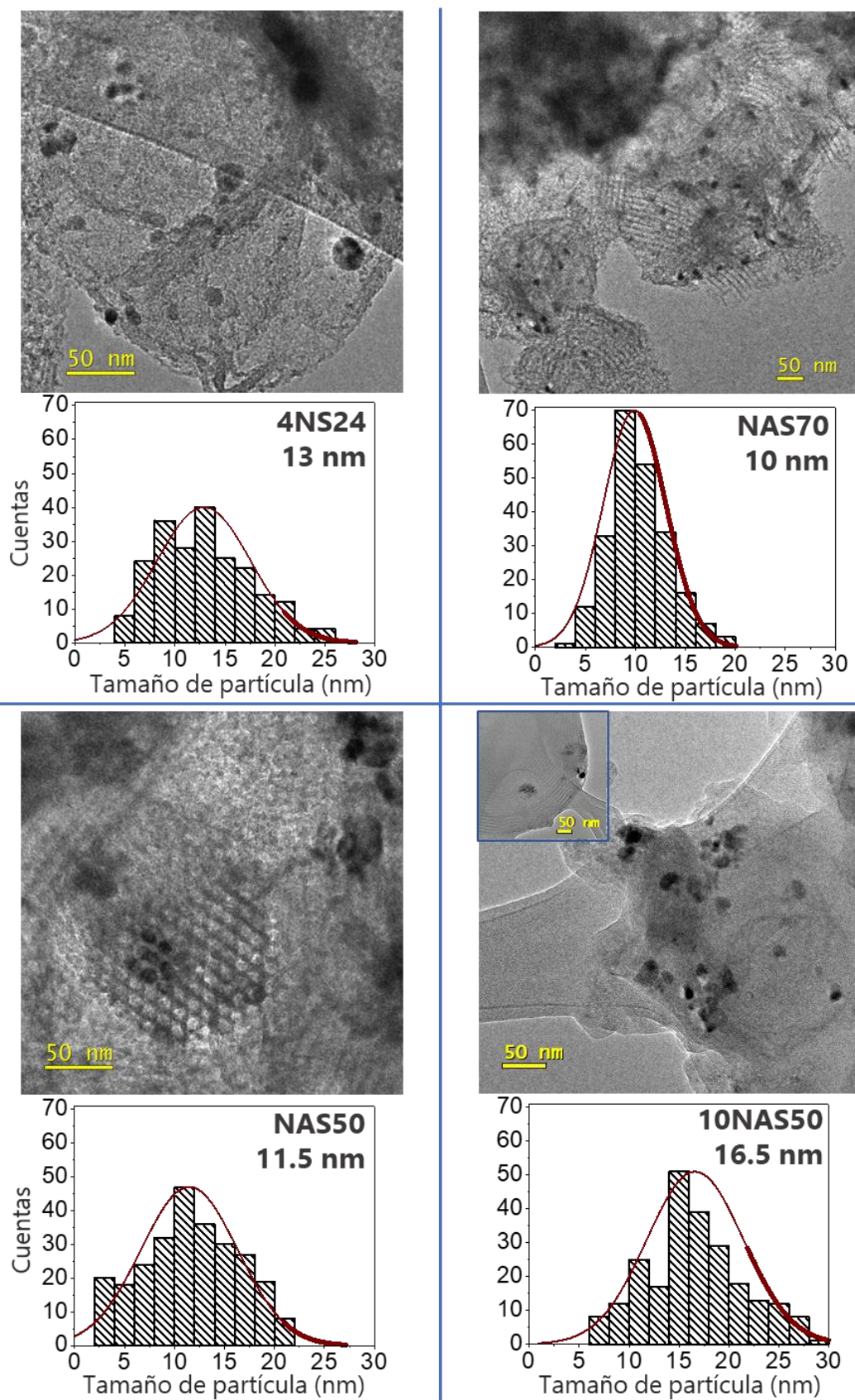


Fig. 69. Micrografías de transmisión de la segunda serie de catalizadores reducidos con su respectivo histograma de tamaño de partícula de Ni.

Los valores de tamaño de partícula obtenidos por DRX son consistentes con los resultados obtenidos del conteo de partículas realizado con las micrografías de transmisión.

En el caso del catalizador 4NAS50 puede verse que algunas partículas se encuentran obstruyendo la entrada de los poros del soporte, por lo que puede encontrarse una mayor área de fase activa expuesta, confirmando una alta cantidad de especies reducibles (también por la población de partículas contadas) en este catalizador. De manera que, los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 presentaron características de ordenamiento del soporte y los tamaños de partícula más bajos de la serie.

6.3.3. Quimisorción de O₂

La dispersión de níquel en la superficie de cada catalizador se determinó mediante quimisorción de O₂. Los resultados de dispersión se presentan en la tabla 28. Se observó que la dispersión de Ni en el soporte SBA24 fue del 1.6 %, un valor apenas superior al observado en el catalizador soportado en SBA-15 (1.1 %), indicando que las propiedades texturales del soporte (S_{BET} y D_p , principalmente) si influyen en la dispersión de fase activa.

En los catalizadores activados, se observó que la dispersión de níquel incrementó cuando se soportaron en los materiales ASX y conforme al aumento de contenido de aluminio, en 1.3 y 5.7 veces con las relaciones molares Si/Al= 70 y 50, respectivamente. Este resultado se confirma con lo observado en los espectros de reflectancia difusa UV-Vis y perfiles de reducción en los materiales oxidados, donde no se tuvo variación en la energía de borde de NiO significando ningún efecto sobre la dispersión debido a la presencia de aluminio pero que, mejoraron las propiedades de reducibilidad. Por ello, la dispersión de níquel metálico incrementó en los catalizadores soportados en ASX.

Tabla 28. Dispersión de níquel determinada por quimisorción de O₂ en la segunda serie de catalizadores.

Catalizador	Contenido de Ni (%)	Contenido de Ni (μmol)	Contenido de Ni en superficie (μmol)	Dispersión de Ni (%)
4NS24	4.2	35.78	0.57	1.6
4NAS70	3.9	33.23	0.66	2.0
4NAS50	3.9	33.23	3.02	9.1
10NAS50	9.9	168.68	28.17	16.7

Cuando el contenido de níquel se aumentó al 10 %, la dispersión de níquel también aumentó, aunque en la misma medida que se observó en la primera serie de catalizadores, donde los catalizadores 4NSIM y 10NSIM presentaron dispersión de níquel de 1.1 y 16.1 %, respectivamente. Por lo que, en esta serie de catalizadores es importante resaltar que la adición de aluminio aumentó la dispersión de bajos contenidos de níquel metálico, mejorando la reducibilidad de este.

6.4. Evaluación catalítica

6.4.1. Hidrogenación de Naftaleno

La actividad de los catalizadores reducidos Ni/Al-SBA-15 se evaluó en la hidrogenación de naftaleno, presentando la conversión de reactivo en función del tiempo en la figura 70. Se obtuvo que inicialmente, los catalizadores con 4 % en peso presentaron valores similares de conversión y que en la primera hora de reacción (tabla 22) la tendencia de conversión incrementa en el orden 4NS24 < 4NAS70 < 4NAS50 << 10NAS50. Al término de la reacción, los catalizadores con soporte de silicoaluminato presentaron los valores más altos de conversión de reactivo.

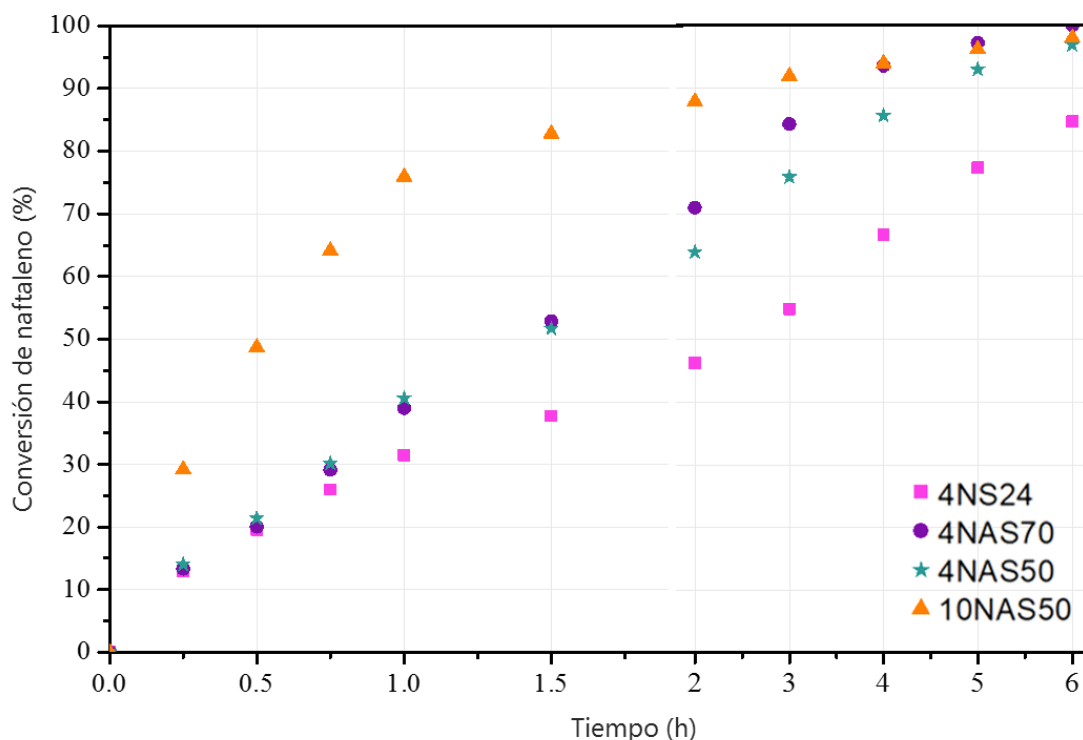


Fig. 70. Conversión de naftaleno obtenida con la segunda serie de catalizadores en función del tiempo de reacción.

Los coeficientes de rapidez de reacción k_1 y k_2 calculados con el modelo cinético de pseudo-primer orden se presentan en la tabla 29.

Tabla 29. Actividad de los catalizadores de Ni/Al-SBA-15 en la hidrogenación de naftaleno a 300 °C.

Catalizador	Conversión de naftaleno (%)		Constantes de rapidez de pseudo-primer orden			
	1 h	6 h	k_1 (h^{-1})	k_{1N} ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ni-TOTAL}}^{-1}$)	k_2 (h^{-1})	k_{2N} ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ni-TOTAL}}^{-1}$)
4NS24	31.5	84.6	0.24	2.86	0.08	0.95
4NAS70	38.9	100.0	0.48	6.15	0.00	0.00
4NAS50	40.5	96.9	0.51	6.47	0.00	0.00
10NAS50	75.9	98.0	1.13	5.71	0.21	1.06

Comparando los valores de k_1 , se puede observar que el uso de soportes con aluminio incrementó la capacidad de hidrogenación de naftaleno respecto del catalizador 4NS24, además de que, con estos catalizadores (4NAS70 y 4NAS50) no se observó hidrogenación de tetralina hacia decalinas ($k_2=0$). Por el contrario, cuando se incrementó la cantidad de níquel al 10 % en el soporte AS50, se incrementaron tanto la hidrogenación de naftaleno ($k_1 \sim 4.7$ veces mayor que con 4NS24) como la de tetralina ($k_1 \sim 2.6$ veces mayor que con 4NS24). Respecto al catalizador 4NAS50, el aumento en la constante de rapidez de hidrogenación de naftaleno fue de 2.2 veces, mientras que la hidrogenación de tetralina se favoreció con el mayor contenido de níquel.

Comparando las constantes de rapidez de hidrogenación normalizadas (k_{1N} y k_{2N}), puede observarse que el catalizador 4NS24 representa una buena opción para llevar a cabo la hidrogenación de aromáticos. Y que, cuando el soporte es modificado con aluminio, predominó la hidrogenación de naftaleno y, por ende, la actividad catalítica aumentó.

Por otro lado, las gráficas de rendimiento de productos en función de la conversión de naftaleno se presentan en la figura 71. En ellas se observa la alta selectividad hacia tetralina con los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, donde el aumento en el contenido de aluminio solo presentó una mejora del 6 % en la constante k_1 . Mientras que la distribución de productos observada con el catalizador 4NS24 muestra la producción selectiva de tetralina hasta alcanzado el 70 % de conversión de naftaleno, que después comienza a reaccionar para producir cis- y trans- decalinas.

Finalmente, se observó que cuando se aumentó la cantidad de níquel, se propició la formación de decalinas una vez superado el 60 % de conversión de reactivo. Estos resultados indican que la cantidad de sitios ácidos en la superficie afectaron la producción de decalinas, manteniendo la selectividad hacia tetralina con bajos contenidos de níquel.

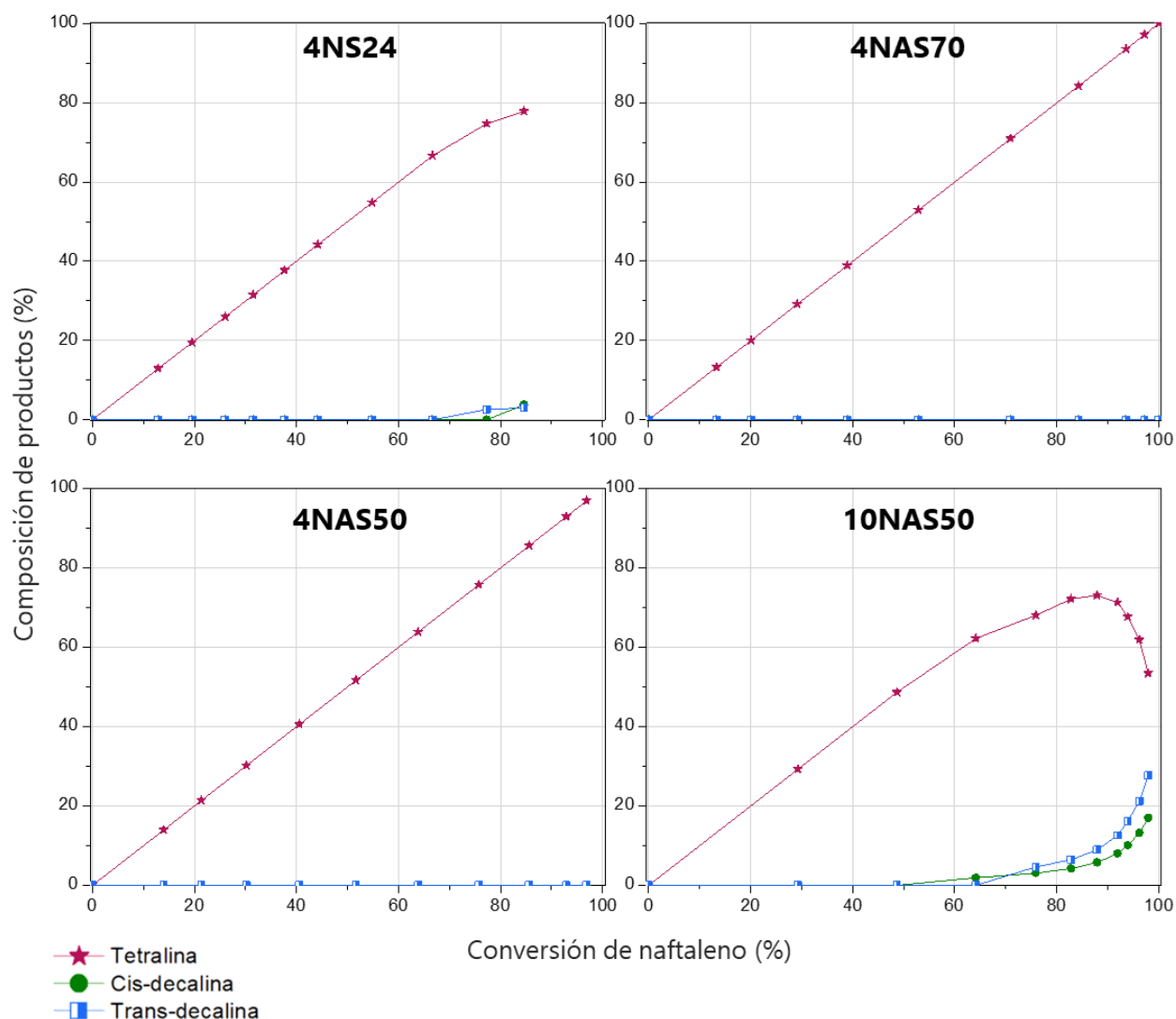


Fig. 71. Composición relativa de los productos formados durante la HID de naftaleno en función de la conversión.

6.4.2. Hidrodesoxigenación de Anisol

Durante la hidrodesoxigenación de anisol a 280 °C, toda la serie de catalizadores fue activa. La conversión de anisol se calculó con la ecuación 11, presentando los resultados en la figura 72. La conversión de anisol incrementó en el orden 4NAS70 < 4NAS50 < 4NS24 \cong 10NAS50. En esta serie, la conversión de anisol parece no tener relación con el contenido de aluminio, ya que el catalizador 4NS24 en conjunto con el catalizador 10NAS50, tuvieron las conversiones de reactivo más altas en función del tiempo. Las conversiones de anisol a 1 y 6 h se reportan en la tabla 30, junto con el valor de las constantes de pseudo-primer orden.

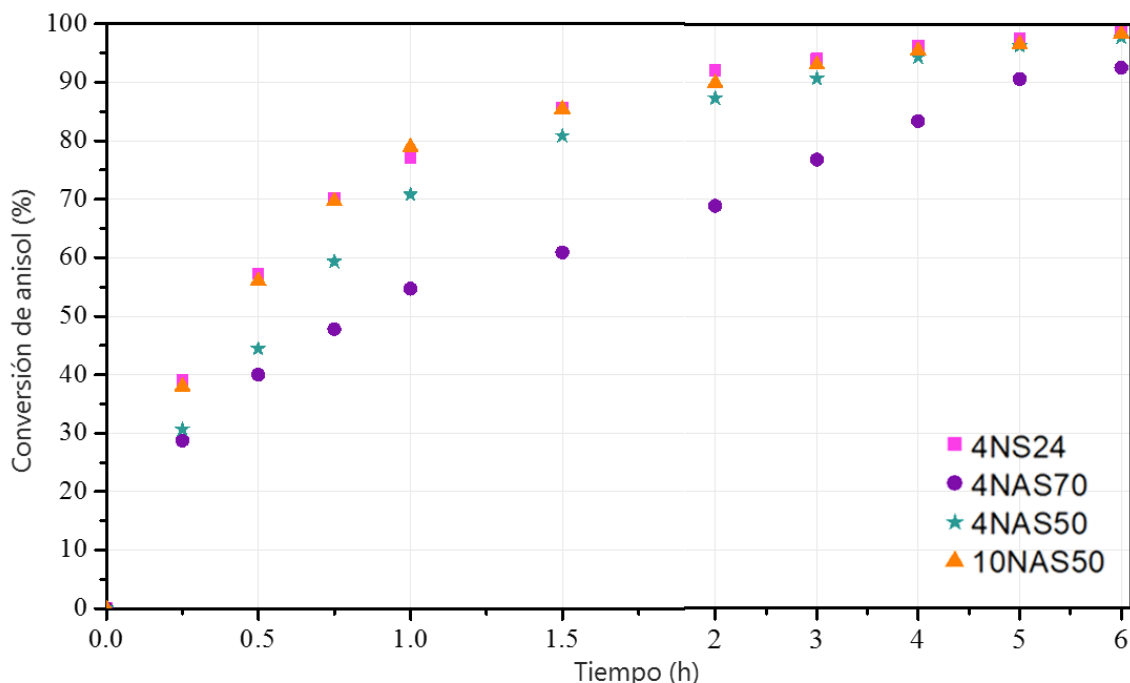


Fig. 72. Conversión de anisol obtenida con la segunda serie de catalizadores en función del tiempo de reacción.

Tabla 30. Actividad de los catalizadores Ni/Al-SBA-15 en la hidrodesoxigenación de anisol a 280 °C.

Catalizador	Conversión de anisol (%)		Constantes de rapidez de pseudo-primero orden			
	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} ($L \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni-TOT}^{-1}$)
4NS24	77.1	98.9	1.73	20.60	0.09	1.07
4NAS70	54.7	92.5	0.84*	10.77	13.09	167.82
4NAS50	70.8	97.7	1.29*	16.54	22.64	290.26
10NAS50	78.9	98.4	1.75*	8.84	59.17	298.84

* No se observó formación de CME; por lo que el valor de k_1 corresponde al proceso de desmetanación para producir fenol.

Con esta serie de catalizadores, la relación de productos se modificó significativamente con los catalizadores soportados en los materiales modificados con aluminio, siendo que no se observó el compuesto CME durante la HDO de anisol. Por ello el catalizador 4NS24 presentó una constante de hidrogenación (k_1) relativamente alta; mientras que, en el resto de los catalizadores, esta constante corresponde con la desmetanación de anisol por activación de anisol a través de oxígeno, cuyo valor incrementó con el aumento del contenido de aluminio en el soporte y de níquel en el catalizador. Esta tendencia se mantuvo para el proceso de desoxigenación (k_2).

Para elucidar el papel del soporte y los sitios ácidos en la reacción de HDO, se realizaron las reacciones en las mismas condiciones, pero utilizando solo los soportes SBA24 y AS50 en lugar del catalizador.

Con SBA24, no se obtuvo ningún producto más que la adsorción de reactivo en la superficie del catalizador, adsorbiéndose el 35 % después de una hora de reacción. Por otro lado, cuando la reacción se llevó a cabo con el soporte AS50 se obtuvieron productos de alquilación tanto de anisol como de fenol en las posiciones *orto* y *para* (Fig. 73).

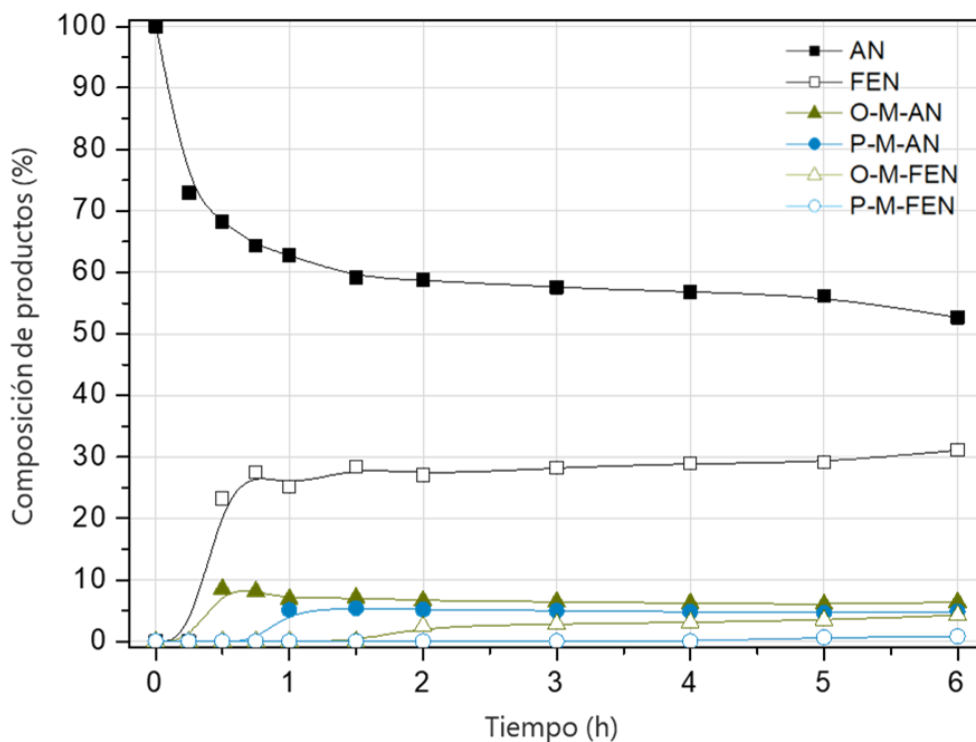


Fig. 73. HDO de anisol con el soporte AS50.

Estos resultados indican además de la adsorción de anisol por la asíntota alcanzada, la producción de fenol mediante desmetanación luego en ambas moléculas (anisol y fenol), se produce la alquilación como ocurre en las especies fenato con soportes ácidos. Recordando que en este soporte se presentaron tanto sitios Lewis como Brønsted (Al_{OH} y Al_{Td} , respectivamente), se observó que los sitios ácidos como tal no poseen actividad desoxigenante y que sirvieron para anclar y activar a la molécula de anisol (y fenol) a través de oxígeno a diferencia del soporte sin aluminio SBA24. Significando que la presencia de aluminio en el soporte usado en catalizadores de níquel modificó la ruta de reacción de HDO de anisol.

Para más detalle, en la figura 74 se presentan los gráficos de rendimientos de productos en función de la conversión de anisol con esta serie de catalizadores y su magnificación al 6 % de rendimiento en la figura 75.

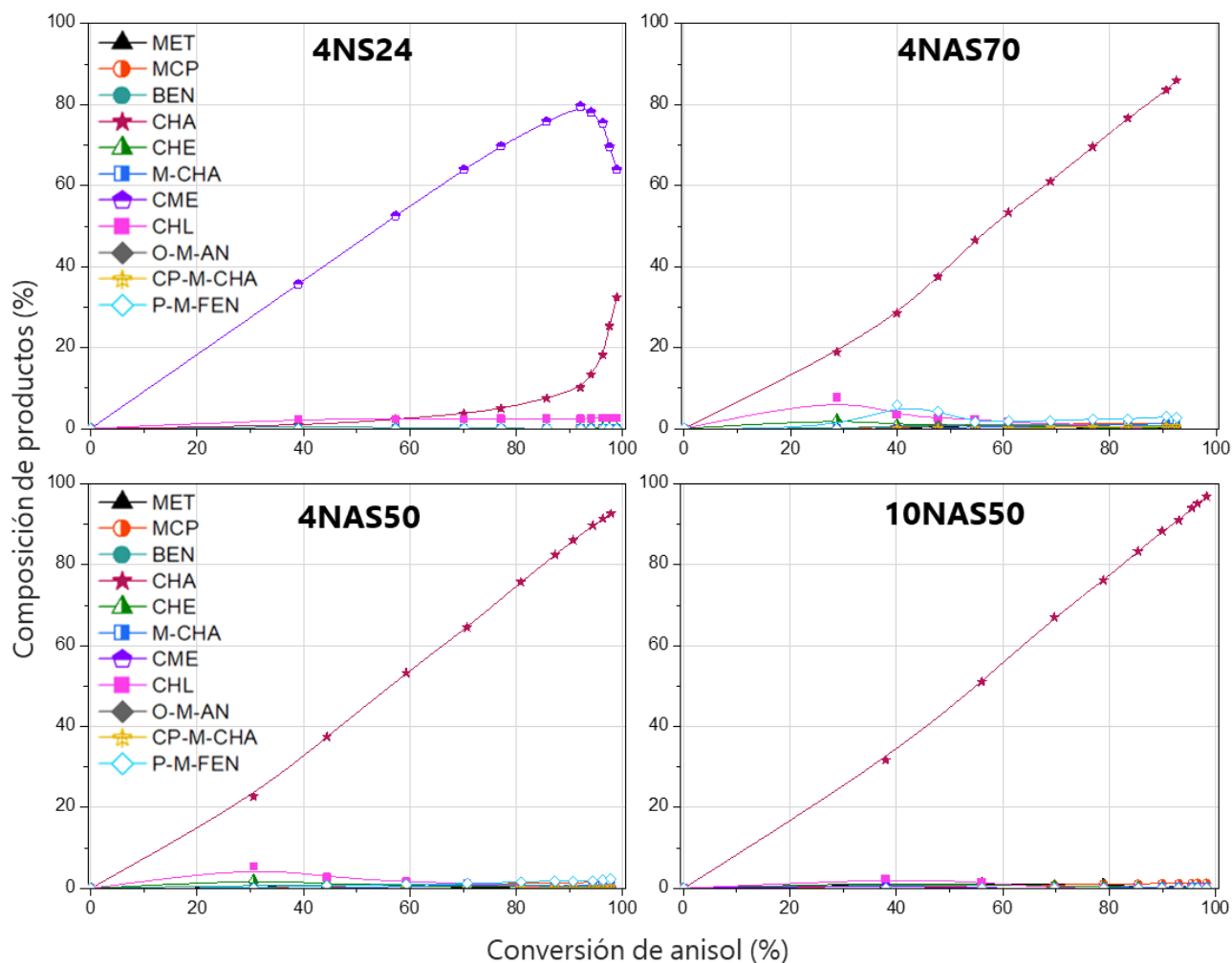


Fig. 74. Composición relativa de los productos formados durante la HDO de anisol en función de la conversión. MET: Metanol, MCP: Metil-ciclopentano, BEN: Benceno, CHA: ciclohexano, CHE: Ciclohexeno, M-CHA: Metil-ciclohexano, CME: Metil-ciclohexil-eter, CHL: Ciclohexanol, O-M-AN: Orto-Metil-Anisol, CP-M-CHA: Ciclopentil-metil-ciclohexano, P-M-FEN: Para-metil-fenol.

Se observó que con el catalizador 4NS24, la formación del producto con el anillo hidrogenado CME se favoreció, manteniendo una concentración baja y constante de CHL produciendo CHA lentamente hasta alcanzado el 85 % de conversión de anisol. Con los catalizadores de 4 % de níquel soportados en AS70 y AS50 se obtuvo un comportamiento distinto, sin evidencia de la formación del compuesto CME ni de FEN.

De acuerdo con el mecanismo obtenido con el soporte AS50 en el cual se produjo fenol, en el caso de la HDO con catalizadores de níquel se propuso que el mecanismo ocurre después del proceso de desmetanación, con una rápida hidrogenación de fenol para producir ciclohexanol y finalmente ciclohexano (FEN → **CHL** → CHE → **CHA**) [144].

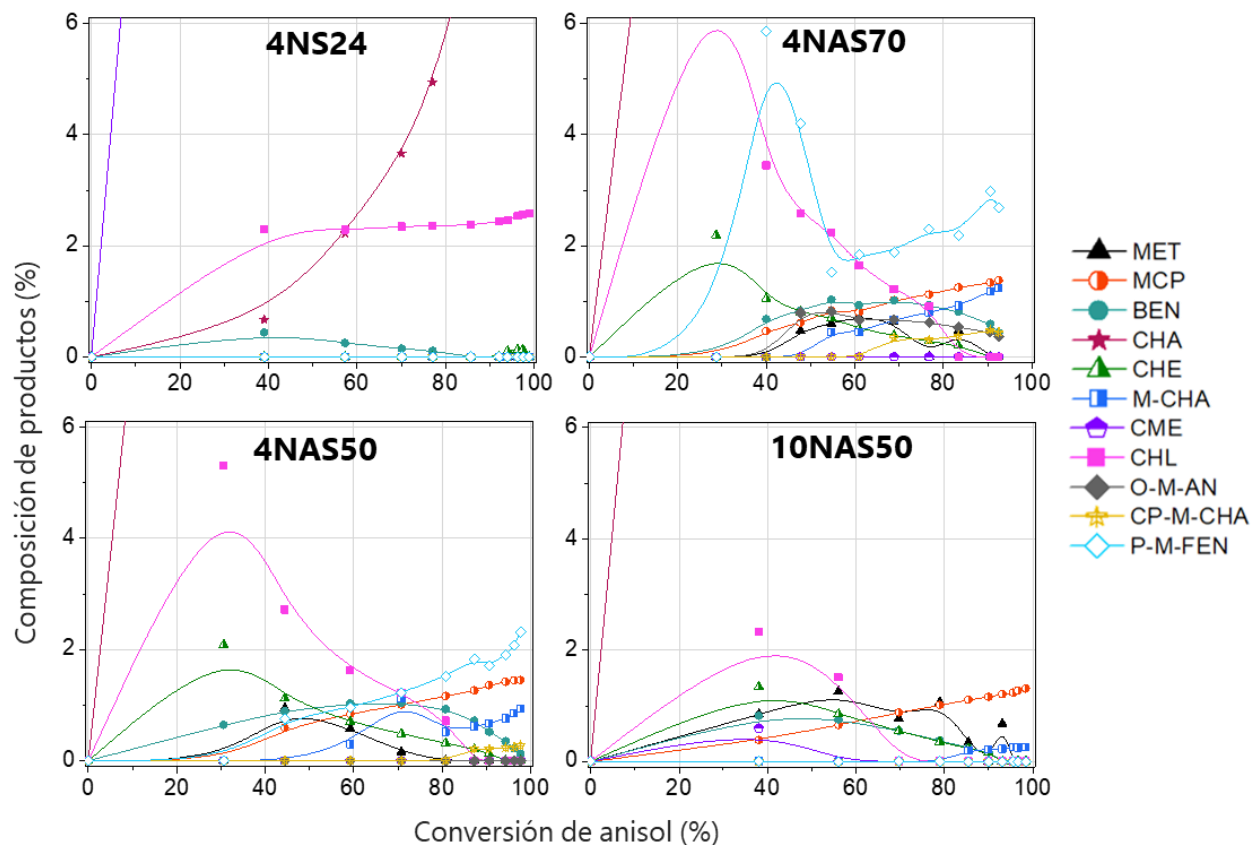


Fig. 75. Magnificación de la composición relativa de productos formados con la segunda serie de catalizadores.

La diferencia entre 4NAS70 y 4NAS50 radica en la concentración de CHL en el curso de la reacción (Fig. 75), siendo mayor en el primer caso, por lo que a mayor contenido de aluminio en el catalizador se favoreció la activación de CHL. Entre estos dos catalizadores, el rendimiento del producto desoxigenado mayoritario (CHA) fue mayor con el catalizador 4NAS50.

Mientras que en el catalizador 10NAS50, se presentó el mismo mecanismo donde la concentración de las especies intermediarias se mantiene baja y constante, indicando que reaccionan en tanto se forman, obteniendo ciclohexano como producto mayoritario. Sin embargo, es importante mencionar que el rendimiento de CHA en función de la conversión de reactivo es prácticamente similar al del catalizador 4NAS50; por lo que el aumento de contenido de níquel no presentó mejora significativa en la obtención del producto desoxigenado.

6.5. Discusión de resultados

En esta segunda serie de catalizadores se evaluó el efecto del contenido de aluminio en el soporte con las relaciones molares Si/Al = ∞ , 70 y 50, preparando los soportes a 110 °C y denominados SBA24, AS70 y AS50, respectivamente.

Los catalizadores se prepararon por el método convencional IM y adicionalmente, se evaluó el efecto de la carga metálica (4 vs. 10 % en peso de Ni) en el soporte con mayor cantidad de aluminio. Pese a que los soportes no presentaron el grado de ordenamiento de poros observado en SBA-15, estos materiales exhibieron excelentes propiedades texturales con diámetros de poro superiores a 9 nm. La incorporación de aluminio en mesoestructura se confirmó por resonancia magnética de ^{27}Al . Sin embargo, la presencia de aluminio no ayudó a dispersar los cristales de NiO sin poder distinguir diferencias significativas en este parámetro por el efecto del contenido de aluminio. Análogamente, la fase de óxido de níquel tendió a aglomerarse al presentarse menor interacción metal-soporte identificado en los perfiles de reducción y mayor tamaño de partícula que el catalizador de referencia 4NS24.

Los catalizadores de esta serie presentaron sitios ácidos totales comparables con los obtenidos en el catalizador 4NSED de la primera serie, sugiriendo en teoría, que el efecto del ácido orgánico (EDTA) es similar al de la modificación del soporte (a bajos contenidos de níquel); sin embargo, con esta serie se propone estudiar el efecto de la naturaleza de los sitios ácidos ya que, los sitios ácidos de la primera serie de catalizadores son principalmente de tipo Lewis. Particularmente, en los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, la cantidad de sitios ácidos disminuyó respecto de sus respectivos soportes, sugiriendo la interacción de níquel con aluminio a nivel superficie. Al incrementar el contenido de níquel, se incrementaron los sitios ácidos en todo el intervalo de temperatura medido, principalmente los sitios ácidos de fuerza media que pueden estar relacionados con la dispersión de NiO en el soporte.

Con la técnica de adsorción de piridina, se cuantificaron y distinguieron los sitios ácidos de Lewis y Brønsted de los catalizadores 4NS24, 4NAS70 y 4NAS50, los cuales presentaron diferencias significativas en la cantidad de sitios Lewis superficiales. En los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, los resultados de FT-IR sugieren que la deposición de níquel en superficie fue más efectiva con el soporte AS50, en el cual se obtuvo mayor cantidad de aluminio incorporado en mesoestructura, propiciando una mayor dispersión de NiO que en el soporte AS70, lo que concuerda también con el tamaño de partícula obtenido.

Una vez activados, solo el catalizador 10NAS50 presentó en los patrones de difracción de rayos X, además de las señales de níquel metálico, reflexiones asociadas a la fase NiO, indicando la reducción incompleta de níquel en el catalizador. Sin embargo, los tamaños de partícula de Ni obtenidos en los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 fueron similares y los más bajos de la serie (10.5 y 11.3 nm, respectivamente) y consistentes con la distribución de tamaños determinada por la técnica METAR.

Por otro lado, cuando se calculó la dispersión de níquel (determinada por quimisorción de O_2) se observó que aumentó conforme al contenido de aluminio, confirmando así que la dispersión de níquel metálico siguió la tendencia observada en las caracterizaciones de los catalizadores oxidados, siendo mayor para el catalizador 4NAS50, comparando en los catalizadores con el mismo contenido teórico de níquel.

Los resultados de actividad mostraron que, durante la hidrogenación de naftaleno, las partículas de níquel relativamente grandes (10-16.5 nm) obtenidas en los soportes SBA24 y ASX favorecieron el proceso de hidrogenación de naftaleno (k_1) pero presentaron un comportamiento distinto de la primera serie en cuanto a la hidrogenación del intermediario tetralina (k_2). Con el catalizador 4NS24 se tuvo un comportamiento similar al del catalizador 4NSIM, aunque con una constante de hidrogenación de tetralina menor acorde al mayor tamaño de partícula de Ni en el soporte SBA24 (13 nm) que en el soporte SBA-15 (11.1 nm). Sin embargo, con los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, la hidrogenación de tetralina se inhibió. Este resultado indica que la presencia de sitios ácidos Brønsted influyó en la adsorción de tetralina relacionada también con la disminución de sitios ácidos de Lewis respecto al catalizador 4NS24, recordando que para que la hidrogenación de tetralina ocurra se necesita una alta cantidad de sitios activos, lo cual se confirmó con el aumento de contenido metálico y donde si se observó la hidrogenación del intermediario.

En la HDO de anisol, se obtuvo que las constantes k_1 (que pueden describirse como de hidrodismetanación) en el caso de los catalizadores NSAX, aumentaron conforme al contenido de aluminio y níquel, es decir, conforme al aumento de sitios ácidos, siendo los aumentos más significativos durante la etapa de desoxigenación ($\uparrow k_2$). Contrario a lo observado en la hidrogenación de naftaleno, en la hidrodeseoxigenación de anisol, la activación de esta molécula como de los intermediarios CME (observado con el catalizador 4NS24) y CHL (observado con los catalizadores NASX) se favoreció con la presencia de los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores, indicando la importancia de estos sitios para el anclaje de las moléculas a través del átomo de oxígeno.

Por lo tanto, en términos de actividad y comparando con los catalizadores de la primera serie, se tuvo que la presencia de sitios ácidos de Brønsted nulificó la hidrogenación de tetralina y con el aumento de acidez de Lewis se favoreció, presentando en general, menor actividad de hidrogenación de naftaleno. Mientras que, en la HDO de anisol, la actividad de desoxigenación se potenció con la presencia de los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores.

Para evaluar la selectividad en la HID de naftaleno, se elaboraron los gráficos de composición de tetralina en función de la conversión de naftaleno (Fig. 76). Se observó que los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 fueron selectivos a este intermediario.

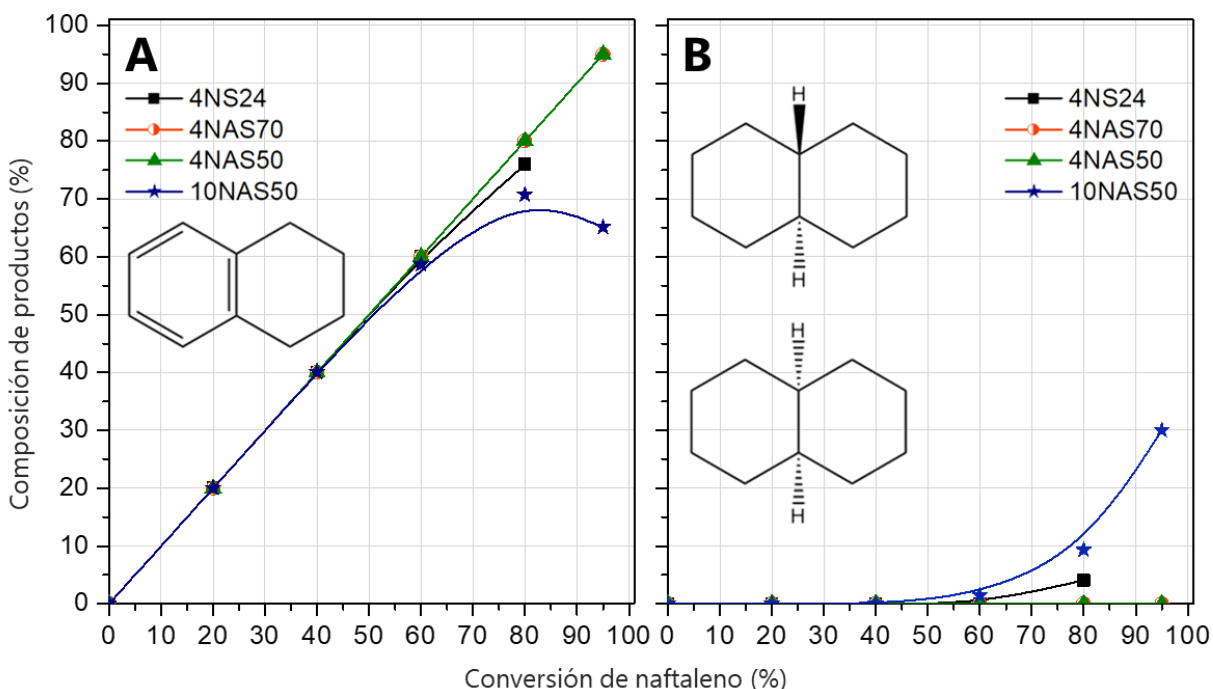


Fig. 76. Composición de A) Tetralina y B) Decalinas en la hidrogenación de naftaleno obtenidos con la segunda serie de catalizadores.

Este comportamiento de selectividad que puede estar asociado a dos fenómenos que inhiban la adsorción de tetralina para su hidrogenación: a la distribución de sitios ácidos Lewis y Brønsted en superficie o bien, a un factor geométrico y/o electrónico entre níquel y aluminio. El primer caso se asumió dado que, al incrementar la cantidad de níquel (y por ende de sitios Lewis) se promovió la formación de decalinas. En el segundo caso, esta selectividad ha sido reportada para diferentes compuestos intermetálicos Ni-Al y atribuida a una geometría especial y estructura electrónica resultante de la interacción covalente entre los átomos de níquel y aluminio [145].

Estos resultados sugieren que, con bajos contenidos de níquel y al parecer, independiente del contenido de aluminio evaluado, se inhibe la hidrogenación de tetralina y, por el contrario, al no presentar sitios ácidos Brønsted o predominar los sitios Lewis en los catalizadores en una proporción mayor a 4:1 según las relaciones estudiadas, se favorece la hidrogenación de tetralina.

En el caso de la HDO de anisol, al comparar el perfil de desoxigenación en función de la conversión (Fig. 77), se puede constatar que la presencia de aluminio en el soporte benefició el proceso de desoxigenación sin presentar diferencias significativas entre el contenido de aluminio y el aumento de sitios Lewis debido al incremento del contenido metálico.

Puede observarse que la presencia de sitios ácidos Brønsted en los catalizadores de níquel mejoró la obtención de compuestos desoxigenados, donde la desoxigenación aumentó en un 2.4 % con el incremento de aluminio en el soporte y aumentó un 2.1 % con el incremento de níquel en un mismo contenido de aluminio, esto al 20 % de conversión de anisol.

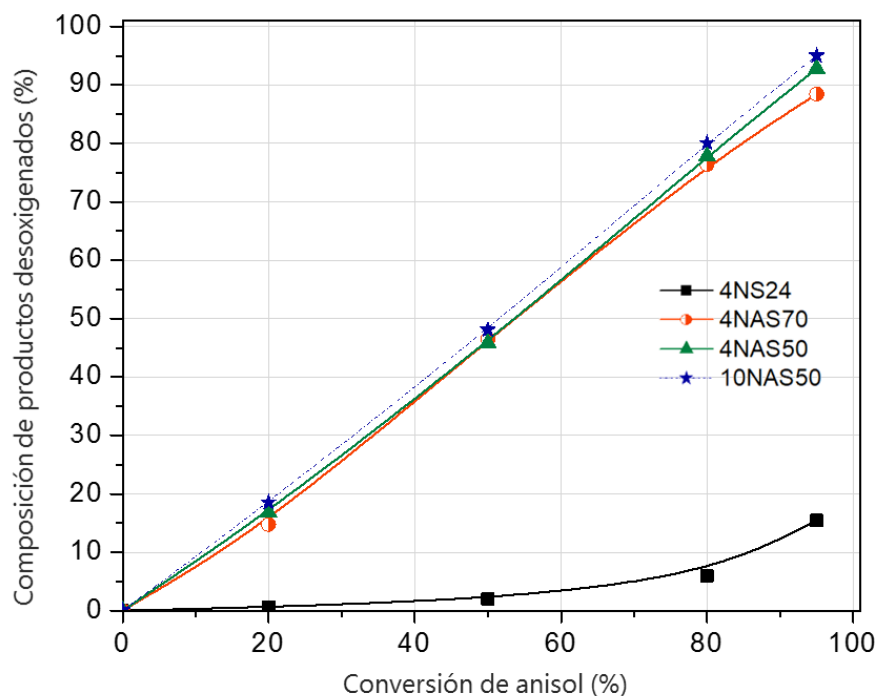


Fig. 77. Perfil de desoxigenación observado en la HDO de anisol a 280 °C con los catalizadores de la segunda serie.

Por lo que, puede estimarse que la proximidad de sitios Lewis provistos por níquel y los sitios Brønsted provistos por el soporte pueden crear la sinergia para la desoxigenación, activando las moléculas a través del átomo de oxígeno. Sin los sitios de Brønsted, la activación de anisol ocurre principalmente a través del anillo aromático. En la figura 78 se muestra la composición de compuestos oxigenados y desoxigenados al 80 % de conversión de anisol, donde se observó que los catalizadores con soporte de ASX presentaron mayor rendimiento de productos desoxigenados.

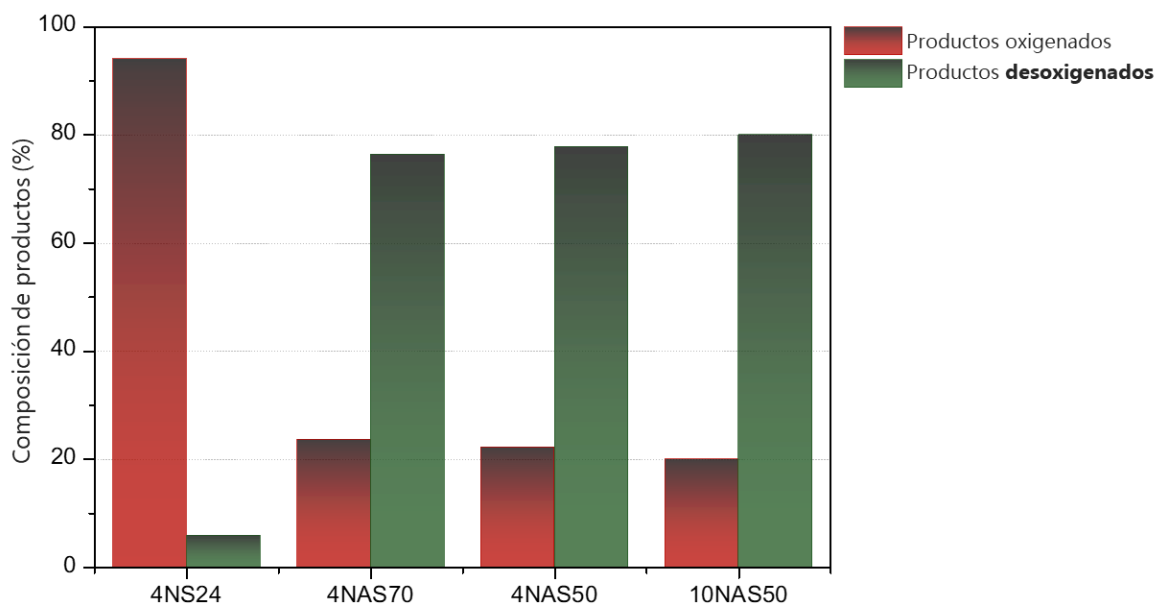


Fig. 78. Rendimiento de productos oxigenados y desoxigenados observado con cada catalizador de la segunda serie en la HDO de anisol al 80 % de conversión de reactivo.

De esta serie de catalizadores resaltaron los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50, los cuales con bajos contenidos de níquel exhibieron excelentes desempeños catalíticos con alta selectividad hacia tetralina en la hidrogenación de naftaleno y alto grado de desoxigenación en la HDO de anisol.

Se encontró que de las relaciones Si/Al estudiadas, la diferencia en actividad hidrogenante y desoxigenación de los catalizadores NASX fue apenas percibida, incrementando favorablemente con el aumento de aluminio en el soporte. Con esta serie de catalizadores se determinó que la presencia de sitios ácidos de Brønsted con sitios ácidos de Lewis adyacentes son características indispensables modificar la selectividad de tetralina en la hidrogenación de naftaleno y para conseguir una desoxigenación efectiva de anisol, donde tanto el aumento de aluminio como de níquel, incrementaron la actividad catalítica.

Extrapolando la idea al estudio en plantas piloto, el catalizador que representaría la mejor relación eficiencia-costos tanto, principalmente para la hidrodeshoxigenación, sería uno de los catalizadores con 4 % de níquel soportado en ASX, además de que presentaron mayor estabilidad térmica. En las relaciones molares Si/Al estudiadas, la diferencia entre la eficiencia de los catalizadores 4NAS70 y 4NAS50 es mínima, por lo que usar el menor contenido de aluminio también resulta atractivo.

7. Conclusiones

En este trabajo se prepararon y evaluaron catalizadores monometálicos de níquel soportados en SBA-15 y Al-SBA-15 en las reacciones de hidrogenación e hidrodeshoxigenación de moléculas modelo, ambas importantes en el contexto del mejoramiento de biocombustibles procedentes del tratamiento de biomasa. El estudio se dividió en dos secciones, en los cuales se determinó el efecto de la carga metálica y el método de preparación, además del efecto de aluminio en el soporte en dos diferentes contenidos (en relaciones molares Si/Al=70 y 50).

En el primer caso, se puede concluir que:

- Los métodos de preparación ED y DP en catalizadores Ni/SBA-15 presentaron una mejora en el desempeño catalítico tanto de hidrogenación como de hidrodeshoxigenación, mediante la dispersión y estabilización de níquel en interacción intermedia con el soporte SBA-15.
- Los catalizadores preparados por DP permitieron la formación de fase filosilicato de níquel, con la cual en la hidrogenación de naftaleno se obtuvo una disminución en las tasas de hidrogenación de tetralina e isomerización de decalinas, así como buena actividad desoxigenante en la HDO de anisol.

En estos catalizadores el aumento de contenido metálico, al igual que en los catalizadores preparados por IM, mejoró el desempeño catalítico. Este método (DP) se recomienda para dispersar grandes cargas de fase activa.

- En los catalizadores preparados por ED se obtuvieron los mejores resultados de dispersión de Ni metálico, en los que predominó la hidrogenación de compuestos aromáticos tanto en la HID de naftaleno como la HDO de anisol.

El aumento de actividad catalítica con este método de preparación, aunque fue notorio, no correspondió con el aumento de fase activa. Por lo que, este método se recomienda para dispersar pequeñas cantidades de fase activa.

- Se pueden utilizar catalizadores con bajos contenidos de níquel soportados en SBA-15 que, preparados por un método sencillo como quelación con EDTA, presentan excelente habilidad de hidrogenación y desoxigenación.

En el segundo caso, se puede concluir que:

- La presencia de aluminio en el soporte SBA-15 sintetizado hidrotérmicamente propició la generación de acidez de Brønsted y de Lewis en las dos relaciones Si/Al propuestas.
- La presencia de sitios ácidos de Brønsted y una baja cantidad de sitios ácidos de Lewis en superficie inhibieron la adsorción de tetralina para reaccionar y formar decalinas. Una vez que se incrementó la cantidad de sitios Lewis, se favoreció también la hidrogenación de tetralina.
- El efecto del contenido de aluminio correspondió principalmente con la dispersión de níquel metálico (menor tamaño de partícula que en NiO) y, por ende, con la actividad catalítica y selectividad. Sin embargo, entre la relación 70 y 50 se obtuvo un efecto cercano al 2.5 % de mejoría tanto en hidrogenación de naftaleno como hidrodeseoxigenación de anisol.
- Se produjo sinergia entre los sitios para hidrogenación/desprotonación (Lewis/Brønsted) observada en la HDO de anisol con los catalizadores de bajo contenido de níquel soportados en ASX, favoreciendo la obtención de productos desoxigenados.
- Se pueden utilizar catalizadores de níquel en bajos contenidos soportados en Al-SBA-15 con hasta 2 % de aluminio en el soporte, exhibiendo excelente desempeño de desoxigenación.

En un panorama general para la desoxigenación de anisol y en perspectiva para bioaceite pirolizado, se recomienda el uso de catalizadores con 4 % en peso de níquel soportados en ASX (X=70 o 50) con los que se favorece el proceso de desoxigenación y la hidrogenación de aromáticos.

8. Referencias

- [1] Castañeda A.P., Hernández I.P., Rodríguez F. Análisis de la situación actual de los biocombustibles en México: Enfoque CEMIE-Bio. Centro Mexicano de Innovación en Bioenergía (CEMIE-Bio), en: <http://rtbioenergia.org.mx/cemie-bio/>, acceso: Agosto, 2018.
- [2] Nigam P.S., Singh S., Prog. Ener. Combust. Sci. 37 (2011) 52–68.
- [3] Li X., Ximenes E., Kim Y., Slininger M., Meilan R., Ladisch M., Chapple C., Biotechnology for Biofuels 27 (2010) 1–7.
- [4] Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Progress in Energy and Combustion Science 62 (2017) 33–86.
- [5] Mendu V., Harman-Ware A., Crocker M., Jae J., Stork J., Morton, S., DeBolt S. Biotechnology for Biofuels 4 (2011) 43–56.
- [6] Kärkäs M.D., Matsuura B.S., Monos T.M., Magallanes G., Stephenson C.R., Org. Biomol. Chem. 14 (2016) 1853–1914.
- [7] Laskar D., Yang B., Wang H., Lee J., Biofuels Bioprod. Bioref. 7 (2013) 602–626.
- [8] Kan T., Strezov V., Evans T.J., Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 1126–1140.
- [9] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., Energy Fuels 20 (2006) 848–889.
- [10] Wang K., Kim K.H., Brown R.C., Green Chem. 16:2 (2014) 727–735.
- [11] Cheng Y.T., Huber G.W., ACS Catal. 1:6 (2011) 611–628.
- [12] Du S., Gamliel D.P., Giotto M.V., Valla J.A., Bollas G.M., Appl. Catal. A Gen. 513 (2016) 67–81.
- [13] Patel M., Kumar A., Renewable and Sustainable Energy Reviews 58 (2016) 1293–1307.
- [14] Crocker M., Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RSC Publishing, USA (2010), 26–42.
- [15] Rinaldi R., Catalytic hydrogenation for biomass valorization. RSC Energy & Environmental Series, RSC (2015) Chapter 7.
- [16] Lu J., Heyden A., Model Surface. J. Catal. 321 (2015) 39–50.
- [17] Stanislaus A., Cooper B.H., Catal. Rev. Sci. Eng., 36 (1994), pp. 75–123
- [18] Rogers K.A., Zheng Y., Chem. Sus. Chem. 9 (2016) 1750 – 1772.
- [19] Besson M., Gallezot P., Pinel C., Chem. Rev. 114 (2014) 1827–1870.
- [20] Peters J., Carpenter J., Dayton D., Energy Fuels 29 (2015) 909–916.
- [21] Wu Y.D., Lai D.K., J. Org. Chem. 61 (1996) 7904–7910.
- [22] Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J., Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 10324–10334.
- [23] Ardiyanti A.R., Gutierrez A., Honkela M.L., Krause A.O.I., Heeres H.J., Appl. Catal. A 407 (2011) 56–66.
- [24] Deepa A.K., Dhepe P.L., Chem. Plus Chem. 79:11 (2014) 1573–1583.

- [25] Hellinger M., Carvalhoa H., Baier S., Wang D., Kleist W., Grunwaldt J.D., *Applied Catalysis A: General* 490 (2015) 181-192.
- [26] Lu M., Du H., Wei B., Zhu J., Li M., Shan Y., Song C., *Energy Fuels* 31:10 (2017) 10858–10865.
- [27] Hachemi I., Jenišťová K., Mäki-Arvela P., Kumar N., Eränen K., Hemming J., Murzin D.I., *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1476-1487.
- [28] Hunns J.A., Arroyo M., Lee A.F., Escola J.M., Serrano D., Wilson K., *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2560-2564.
- [29] Bowker R.H., Smith M.C., Pease M.L., Slenkamp K.M., Kovarik L., Bussell M.E., *ACS Catal.* 1:8 (2011) 917–922.
- [30] Lausche A.C., Falsig H., Jensen A.D., Studt F., *Catal. Lett.* 144 (2014) 1968-1972.
- [31] Sheng H., Lobo R.F., *Chem. Cat. Chem.* 8:21 (2016) 3402-3408.
- [32] Johnson J., *Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2717-2720.
- [33] Dupont C., Lemeur R., Daudin A., Raybaud P., *J. Catal.* 279 (2011) 276–286.
- [34] Schulz H., *Appl. Catal. A* 186 (1999) 3-12.
- [35] Zhang Q.H., Kang J.C., Wang Y., *Chem. Cat. Chem.* 2:9 (2010) 1030-1058.
- [36] Gutiérrez V., Nador F., Radivoy G., Volpe M.A., *Applied Catalysis A: General* 464–465 (2013) 109–115.
- [37] Ma J., Yu W., Wang M., Jia X., Lu F., Xu J., *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 492–507.
- [38] Mäki-Arvela P., Murzin D.Y., *Catalysts* 7 (2017) 265.
- [39] Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 2–54.
- [40] Centi G., van Santen R.A., *Catalysis for renewables: From feedstock to energy production*, Wiley-VCH (2007). Chapters 2-11.
- [41] Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K., Clearfield A., *Journal of Catalysis* 242:2 (2006) 319-331.
- [42] Nieuwenhuys B.E., *The surface science approach toward understanding automotive exhaust conversion catalysis at the atomic level in:* Haag W.O., Gates B.C., Knözinger H., *Advances in Catalysis*, Vol. 44 (1999) 259-328.
- [43] Jessop P.G., Hsiao Y., Ikariya T., Noyori R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 707-708.
- [44] Lewandowski M., Groot M.N., Shaikhutdinov S., Freund H.J., *Catal. Today* 181:1 (2012) 52-55.
- [45] Rautanen P., Lylykangas M.S., Aittamaa J.R., Krause A.O.I., *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5966-5975.
- [46] Yazdi M.G., Moud P.H., Marks K., Piskorz W., Öström H., Hansson T., Kotarba A., Engvall K., Göthelid M., *J. Phys. Chem. C* 221 (2017) 22199–22207.
- [47] Jackson S.D., *Hydrogenation: catalysts and processes*, De Gruyter (2018). CH 4.
- [48] Weitkamp A., *Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products*, in: Eley D., Pines H., Weisz P., *Advances in Catalysis*, Vol. 18 (1968) 1-100.

- [49] Korre S., Neurock M., Klein M., Quann R., Hydrogenation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 2. Quantitative Structure/Reactivity Correlations. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4191-4210.
- [50] Jin S., Xiao Z., Li C., Chen X., Wang L., Xing J., Li W., Liang C., *Catal. Today* 234 (2014) 125-132.
- [51] Bui V.N., Laurenti D., Delichère P., Geantet C., *Appl. Catal. B* 101 (2011) 246-255.
- [52] Wan H., Chaudhari R., Subramaniam B., *Top. Catal.* 55 (2012) 129-139.
- [53] Hattori H., Ono Y., *Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications*, CRC Press, 2015.
- [54] Hu S., Xue M., Chen H., Shen J., *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 371-379.
- [55] Popov A., Kondratieva E., Goupil J.M., Mariey L., Bazin P., Gilson J.P., Travert A., Mauge F., *J. Phys. Chem. C* 114:37 (2010) 15661-15670.
- [56] Mortensen P.M., Grundwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D., *App. Catal. A: Gen* 407 (2011) 1-19.
- [57] De S., Saha B., Luque R., *Bioresource Technology* 178 (2015) 108-118.
- [58] Mortensen P.M., Grundwaldt J.D., P.A. Jensen, A.D. Jensen, *ACS Catal.* 3 (2013) 1774-1785.
- [59] Matsuda T., Hirata Y., Sakagami H., Takahashi N., *Chem. Lett.* 26 (1997) 1261-1262.
- [60] Pestman R., Koster R., Pieterse J., Ponc V., *J. Catal.* 168 (1997) 255-264.
- [61] Xiao X., Bergstrom H., Saenger R., Johnson B., Sun R., Peterson A., *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1819-1827.
- [62] Tan Q., Wang G., Long A., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E., *Journal of Catalysis* 347 (2017) 102-115.
- [63] Raup D.E., Cardinal-David B., Holte D., Scheidt K.A., *Nat. Chem.* 2:9 (2010) 766-771.
- [64] Robinson A., Ferguson G.A., Gallagher J.R., Cheah S., Beckham G.T., Schaidle J.A., Hensley J.E., Medlin J. W., *ACS Catal.* 2016, 6, 4356-4368.
- [65] Li F., Wang X., Zheng Y., Chen J., *J. Fuel Chem. Technol.* 46:1 (2018) 75-83.
- [66] Sullivan M.M., Chena C.J., Bhan A., *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 602-616.
- [67] De Souza P. M., Nie L., Borges L. E. P., Noronha F. B., Resasco D. E., *Catal. Lett.* 144 (2014) 2005-2011.
- [68] Schutyser W., Van den Bosch S., Dijkmans J., Turner S., Meledina M., Van Tendeloo G., Debecker D., Sels B., *Chem. Sus. Chem.* 8 (2015) 1805 - 1818.
- [69] García-Martínez J., Li K. *Mesoporous zeolites: Preparation, characterization and applications.* Wiley-VCH, Germany, 2015. CH 1.
- [70] Yung M., Starace A., Mukarakate C., Crow A., Leshnov M., Magrini K., *Energy and Fuels* 30:7 (2016) 5259-5268.
- [71] Losch P., Hoff T.C., Kolb J.F., Bernardon C., Tessonier J.P., Louis B., *Catalysts* 7 (2017) 225-243.
- [72] Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M., *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7342-7370.
- [73] Ma B., Yi X., Chen L., Zhen A., Zhao C., *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 11330-11341.
- [74] Liu J., Xiang M., Wu D., *Catal. Lett.* 147 (2017) 2498-2507.
- [75] Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A., *Journal of Catalysis* 296 (2012) 12-23.

- [76] Huynh T.M., Armbruster U., Nguyen D.A., Martin A., *Journal of Sustainable Bioenergy Systems* 5 (2015) 151-160.
- [77] He Z., Wang X., *Catal. Sustain. Energy* 1 (2012) 28–52.
- [78] Yang F., Liu D., Zhao Y., Wang H., Hann J., Ge Q., Zhu X. *ACS Catal.* 8 (2018) 1672-1682.
- [79] Zhang X., Tang W., Zhang Q., Wang T., Ma L. *Energy Procedia* 105 (2017) 518-523.
- [80] Zhang X., Tang W., Zhang Q., Wang T., Ma L. *Applied energy* 227 (2018) 73-79.
- [81] Araujo A.S., Quintilla S.A., Coutinho A.C.S.L., *Adsorption* 15 (2009) 306-311.
- [82] Mokaya R., Zhou W.Z., Jones W., *Chem. Commun.* 1 (1999) 51-52.
- [83] Zhao D., Wan Y., Zhou W., *Ordered mesoporous materials*, Wiley-VCH, Germany, 2013.
- [84] Hoffmann F., Maximilian C., Morell J., Fröba M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216-3251.
- [85] Huo Q.S., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P.Y., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F., Schuth F., Stucky G.D., *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176-1191.
- [86] Li W., Zhao D. *Chem. Commun.* 49:10 (2013) 943–946.
- [87] Flodstrom K., Wennerstrom H., Alfredsson V., *Langmuir* 20 (2004) 680-688.
- [88] Ruthstein S., Schmidt J., Kesselman E., Talmon Y., Goldfarb D., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3366-3374.
- [89] Kruk M., Jaroniec M., Ko C.H., Ryoo R., *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961–1968.
- [90] Webb J., Seki T., Goldston J., Pruski M., Crudden C., *Microporous and Mesoporous Materials* 203 (2015) 123–131.
- [91] Thomas C.L., *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2564–2573.
- [92] Selvam P., Krishna N.V., Viswanathan B., *Journal of the Indian Institute of Science* 90 (2010) 271-285.
- [93] Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2008.
- [94] Ren S., Shen Z., Zhang P., Wang Z., Lei Z., Pan C., Kang S., Shui H., *J. Fuel Chem. Technol.* 42:5 (2014) 591-596.
- [95] Song H., Gong J., Song H., Li F., *Applied Catalysis A: General* 505 (2015) 267–275.
- [96] Qian K., Kumar A., *Fuel* 187 (2017) 128–136.
- [97] van Dillen A., TerOrde R., Lensveld D., Geus J., de Jong K., *J. Catal* 216 (2003) 257-264.
- [98] Bang Y., Park S., Han S., Yoo J., Song J., Choi J., Kang K., Song I., *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 179–188.
- [99] Caine M., Dyer G., Holder J., Osborne B., Matear W., McCabe R., Mobbs D., Richardson S., Wang L., *Natural Microporous Materials in: Misaelides P., Macášek F., Pinnavaia T. J., Colella C., Environmental Technology*, Springer Netherlands (1999) 49-69.
- [100] Gómez P., Pérez J., Balestra S., Calero S., *J. Phys. Chem. C* 120:40 (2016) 23254–23261.
- [101] Peng S., Zeng X., Li Y., *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 6038-6049.
- [102] Bavykin D.V., Friedrich J.N., Walsh F.C., *Advanced materials* 18 (2006) 2807-2824.

- [103] Bertone M., Meyes C., Regenhardt S., Sebastian V., Garetto T., Marchi A., *Appl. Catal. A: Gen.* 503 (2015) 135-146.
- [104] Sandoval A., Aguilar A., Louis C., Traverse A., Zanella R., *J. Catal.* 281 (2011) 40-49.
- [105] Wang Z., Brouri D., Casale S., Delannoy L., Louis C., *J. Catal.* 340 (2016) 95-106.
- [106] Burattin P., Che M., Louis C., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060-7074.
- [107] Burattin P., Che M., Louis C., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2722-2732.
- [108] Ren S., Zhang P., Shui H., Lei Z., Wang Z., Kang S., *Catalysis Communications* 12 (2010) 132-136.
- [109] Ren S., Zhao R., Zhang P., Lei Z., Wang Z., Kang S., Pan C., Shui H., *React. Kinet. Mech. Cat.* 111 (2014) 247-257.
- [110] Rodríguez A., Caballero A., *Chem. Nano. Mat.* 3 (2017) 94-97.
- [111] Gómez R., Ramírez J., Nares R., Luna R., Murrieta F., *Catal. Today* 107-108 (2005) 926-932.
- [112] Cui S., Wang G., Yang Y., Liu B., *Fuel* 225 (2018) 10-17.
- [113] Pawelec B., Castaño P., Arandes J., Bilbao J., Thomas S., Peña M., Fierro J., *Appl. Catal. A: Gen.* 317 (2007) 20-33.
- [114] Jin S., Xiao Z., Li C., Chen X., Wang L., Xing J., Li W., Liang C., *Catal. Today* 234 (2014) 125-132.
- [115] Ochoa C., Yang Y., Pizarro P., de la Peña V., Coronado J., Serrano D., *Catal. Today* 210 (2013) 81-88.
- [116] Yang Y., C. Ochoa, de la Peña V., Pizarro P., Coronado J., Serrano D., *Appl. Catal. B: Envir.* 145 (2014) 91-100.
- [117] Sankaranarayanan T., Berenguer A., Ochoa C., Moreno I., Jana P., Coronado J., Serrano P., Pizarro P., *Catal. Today* 243 (2015) 163-172.
- [118] Gbadamasi S., Hussein T., Hwei L., Yusuf A., Sudarsanam P., Bhargava S., Abd S., *RSC Adv.* 6 (2016) 25992-26002.
- [119] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [120] Yue Y., Gédéon A., Bonardet J.L., Melosh N., D'Espinose J.B., Fraissard J., *Chem. Commun.* (1999) 1967-1968
- [121] Sun K.Q., Marceau E., Che M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1731-1738.
- [122] Kenkel J., *Analytical chemistry for technicians*, CRC Press 4th Ed, USA (2014) 135-138.
- [123] Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. IUPAC Technical Report, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1996) 1739-17583.
- [124] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., *Science* 279 (1998) 548-552.
- [125] Huo Q., Leon R., Petroff P. M., Stucky G. D., *Science* 268 (1995) 1324-1327.
- [126] Waseda Y., Matsubara E., Kozo E., *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, examples and solved problems*, 1st Ed, Springer-Verlag, Berlin (2011).
- [127] Kniess C.T., Cardoso de Lima J., Prates P.B., *The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method*, in: Shatokha V., *Sintering, methods and products*, IntechOpen, 2012.
- [128] Akhverdiev R., Abad-zade K., Krylov O., Rustamov M., *Kinet. Catal.* 26 (1985) 327-331.

- [129] Atkins P., de Paula J., Keeler J., Physical chemistry, 11a Ed, Oxford university Press, 2018.
- [130] Bao C., Zi C., Hao H., Chen H., Ya L., Wen Y., Xue W., Jun A., Dalton Trans. 45 (2016) 2720-2739.
- [131] Scheffer B., Heijeinga J., Moulijn A., J. Phys. Chem. 91 (1987) 4752-4759.
- [132] Rodríguez A., Caballero A., Chem. Nano. Mat. 3 (2017) 94-97.
- [133] Lemaitre J., Govind P., Delannay F., The measurement of Catalyst Dispersion, 7a edición, Marcel Dekker, Inc (1984).
- [134] Burattin P., Che M., Louis C., J. Phys. Chem. B 104 (2000) 10482-10489.
- [135] Douglas H., Ellis P.D., J. Am. Chem. Soc., 3:16 (1989) 6045-6049.
- [136] Xu J., Wang Q., Li S., Deng F., Solid state NMR in zeolite catalysis, Springer (2019), p. 95.
- [137] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069.
- [138] Vinu A., Murugesan V., Bohlman W., Hartmann M., J. Phys. Chem. B 108 (2004) 11496-11505.
- [139] Koekkoek A.J., van Veen J.A. R., Gerrtisen P.B., Giltay P., Magusin P.C., Hensen E.J., Microp. Mesopor. Mater. 151 (2012) 34-43.
- [140] Alothman Z.A., Materials 5 (2012) 2874-2902.
- [141] Ragupathi C., Vijaya J., Kennedy L., Journal of Saudi Chemical Society 21 (2017) S231-S239.
- [142] Li C.P., Chen Y.W., Thermochemica Acta 256 (1995) 457-465.
- [143] Cook D., Canadian Journal of Chemistry 39 (1961) 2009-2024.
- [144] Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Jensen A.D., Catal. Today 259 (2016) 277-284.
- [145] Chen X., Ma Y., Wang L., Yang Z., Jin S., Zhang L., Liang C., Chem. Cat. Chem. 7 (2015) 978-983.

9. Anexos

ANEXO 1. Ecuaciones

- (1) Ablandamiento del agua: $\text{Ca}_{(\text{ac})}^{2+} + 2\text{Na}_{(\text{s})}^{+} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}^{2+} + 2\text{Na}_{(\text{ac})}^{+}$
- (2) Hidrólisis de urea: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^{+} + 2\text{OH}^{-}$
- (3) Precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante DP: $\text{Ni}_{(\text{ac})}^{2+} + 2\text{OH}^{-} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$
- (4) Parámetros en una celda hexagonal: $\frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
- (5) Parámetro de celda a_0 en el plano (100): $a = \frac{2d}{\sqrt{3}}$; $a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$
- (6) Espesor de pared de SBA-15: $\delta = a_0 - D_{\text{ads}}$
- (7) Ecuación de Scherrer: $\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$
- (8) Energía de un fotón: $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
- (9) Reducción de óxido de níquel: $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$
- (10) Grado de reducción: $\alpha = \frac{(\text{Consumo de H}_2 \text{ experimental} - \text{Consumo de H}_2 \text{ del soporte})}{\text{Consumo de H}_2 \text{ teórico}}$
- (11) Conversión de reactivo: $\text{Conversión (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \%$
- (12) Hidrogenación de naftaleno (reacción consecutiva):
 $\text{Naftaleno (NF)} \xrightarrow{k_1} \text{Tetralina (TR)} \xrightarrow{k_2} \text{Decalinas (DEC)}$
- (13) Concentración de naftaleno al tiempo t: $C_{\text{NF}} = C_{\text{NF}_0} \cdot e^{-k_1 t}$
- (14) Concentración de tetralina al tiempo t: $C_{\text{TR}} = \frac{C_{\text{NF}_0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$
- (15) Constante de hidrogenación de naftaleno o tetralina ($x=1$ o 2 , respectivamente) normalizada:
 $k_{xN} = \frac{(V)(k_x)}{(m_{\text{cat}})(m_{\text{Ni}})}$
- (16) Hidrodesoxigenación de anisol (reacción consecutiva):
 $\text{Anisol (AN)} \xrightarrow{k_1} \text{Ciclohexilmetil eter (CME) o Ciclohexanol (CHL)} \xrightarrow{k_2} \text{Ciclohexano (CHA)}$
- (17) Concentración de anisol al tiempo t: $C_{\text{AN}} = C_{\text{AN}_0} \cdot e^{-k_1 t}$
- (18) Concentración de intermediario CHL o CME al tiempo t: $C_{\text{CHL} \text{ ó } \text{CME}} = \frac{C_{\text{AN}_0} \cdot k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$
- (19) Selectividad hacia decalinas: $S_{\text{NF}} = \frac{C_{\text{cis-DEC}} + C_{\text{trans-DEC}}}{C_{\text{TR}}}$
- (20) Relación de isomerización trans-/cis-decalina: $I_{\text{NF}} = \frac{C_{\text{trans-DEC}}}{C_{\text{cis-DEC}}}$

ANEXO 2. Cálculos para la preparación de catalizadores y soportes con aluminio

1. Cálculo de porcentaje masa de NiO requerido

$$\%NiO = \frac{PM_{NiO} \cdot \% A \text{ depositar}}{PM_{Ni}}$$

2. Cálculo de masa de NiO requerida

$$m_{NiO} = \frac{(m_{sop}) \cdot \left(\frac{\%NiO}{100}\right)}{m_{sop} - \left(\frac{\%NiO}{100}\right)} = X \text{ g}_{NiO}$$

3. Cálculo de masa de precursor requerida

$$X \text{ g}_{NiO} \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.69 \text{ g NiO}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol NiO}}\right) \left(\frac{290.79 \text{ g}_{Ni(NO)_3 \cdot 6H_2O}}{1 \text{ mol}_{Ni(NO)_3 \cdot 6H_2O}}\right) = X \text{ g}_{Ni(NO)_3 \cdot 6H_2O}$$

4. Cálculo de EDTA relación 1:1

$$X \text{ g}_{Ni(NO)_3 \cdot 6H_2O} \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO)}_3 \cdot 6H_2O}{290.79 \text{ g Ni(NO)}_3 \cdot 6H_2O}\right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{1 \text{ mol Ni(NO)}_3 \cdot 6H_2O}\right) \left(\frac{292.24 \text{ g}_{EDTA}}{1 \text{ mol}_{EDTA}}\right) = X \text{ g}_{EDTA}$$

5. Rendimiento SBA-15

$$8.33 \text{ g}_{TEOS} \left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol TEOS}}\right) \left(\frac{60.08 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2}\right) = 2.40 \text{ g}_{SiO_2}$$

$$2.40 \text{ g}_{SiO_2} \left(\frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60.08 \text{ g SiO}_2}\right) = 0.0399 \text{ mol SiO}_2$$

6. Cálculo de relación Si/Al

$$0.0399 \text{ mol SiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol SiO}_2}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{70 \text{ ó } 50 \text{ mol Si}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Al}_2O_3}{2 \text{ mol Al}}\right) = X \text{ mol Al}_2O_3$$

7. Cálculo de precursor de aluminio (Isopropóxido de aluminio)

$$X \text{ mol Al}_2O_3 \left(\frac{2 \text{ mol Al - iPrO}}{1 \text{ mol Al}_2O_3}\right) \left(\frac{204.25 \text{ g Al - iPrO}}{1 \text{ mol Al - iPrO}}\right) = X \text{ g}_{Al-iPrO}$$

ANEXO 3. Ecuación BET

El modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938) considera que la adsorción de un gas sobre un sólido ocurre en multicapas. Para el cálculo del área superficial se utilizan los valores de volumen obtenidos en la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a presiones relativas P/P⁰ bajas (0.05 < P < 0.3), que corresponden a la formación de la monocapa, aplicando la forma lineal de la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_a(P^0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Siendo **P** la presión del gas adsorbido (adsorbato), **P⁰** es la presión de saturación del adsorbato, **V_a** es el volumen de gas adsorbido a la presión P en condiciones TPE, **V_m** es el volumen de N₂ requerido para la formación de la monocapa, **C** es la constante BET que relaciona el calor de adsorción de la primera capa con el calor de adsorción de las multicapas equivalente al calor de licuefacción.

Con los valores de la pendiente y ordenada al origen de la ecuación BET, se determina el valor de V_m y con él, el valor del área superficial BET (S_{BET}):

$$S_{BET} [m^2/g] = \frac{V_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma$$

Siendo **σ** el área transversal de la molécula de nitrógeno (16.2x10⁻²⁰ m²/molécula), **N_A** es el número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol), **V_m** corresponde al volumen de la monocapa completa de N₂ a STP (mL/g) y **V** es el volumen molar del adsorbato a STP (22414 mL/mol).

ANEXO 4. Modelo BJH

La distribución de tamaños de poros mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) contempla que en la región de la condensación capilar ($P/P^0 > 0.4$) cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros (δ) y que la condensación capilar en los poros tiene un radio r_c que se define por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta = -\frac{2 \cdot \tau \cdot \omega \cdot \cos\alpha}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)}$$

Siendo r_c el radio de los poros cilíndricos [\AA], δ el espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro [\AA], τ es la tensión superficial del adsorbato ($N_{2(l)} = 8.85 \text{ erg}\cdot\text{cm}^2$), ω es el volumen molar de nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$), α el ángulo de contacto, R la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^7 \text{ erg}/\text{mol}\cdot\text{K}$) y T la temperatura (77.2 K).

Para estimar el grosor de la capa de N_2 preadsorbido en los poros, se puede utilizar la ecuación de espesor de Halsey:

$$\delta = 3.54 \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right)^{1/3}$$

Finalmente, el diámetro de poro se calcula con la ecuación:

$$D_p = 2r_c$$

Graficando el diferencial $dV/d\log D_p$ en función del diámetro de poro (tanto de adsorción como de desorción) se obtiene la distribución de volumen de poro por tamaño.

ANEXO 5.

JCPDS - NiO

01-071-1179

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

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

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

Atomic Coordinates:

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

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

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

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

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

References:

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

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

01-071-1179

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

d-Spacings (10) - 01-071-1179 (Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 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	669	1	1	1		79.3846	1.206080	121	2	2	2		129.1648	0.852831	99	4	2	2	
43.2748	2.089000	999	2	0	0		95.0315	1.044500	46	4	0	0		146.6681	0.804056	46	5	1	1	
62.8610	1.477150	475	2	2	0		106.9566	0.958499	53	3	3	1								
75.3923	1.259710	170	3	1	1		111.0774	0.934229	124	4	2	0								

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

Page 2 / 2

JCPDS - Ni₃Si₂O₅(OH)₄

00-049-1859

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

Status Primary QM: Blank Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni₃Si₂O₅(OH)₄Empirical Formula: H₄Ni₃O₉Si₂ Weight %: H1.06 Ni46.30 O37.87 Si14.77

Atomic %: H22.22 Ni16.67 O50.00 Si11.11 Compound Name: Nickel Silicate Hydroxide

Mineral Name: Pecoraite-2Mc1

Radiation: CuKα λ: 1.5418Å Filter: Ni Beta d-Spacing: Diff.

SYS: Monoclinic SPGR: C2/m (12)

Author's Cell [AuthCell a: 5.27Å AuthCell b: 9.17Å AuthCell c: 14.74Å AuthCell β: 92.05°

AuthCell Vol: 711.87Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 177.97]Author's Cell Axial Ratio [c/a: 2.797 a/b: 0.575 c/b: 1.607] Density [Dcalc: 3.548g/cm³]

SS/FOM: F(6) = 0.5(0.102, 118) Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: A2/m (12) Molecular Weight: 380.30

Crystal Data [XtiCell a: 14.740Å XtiCell b: 9.170Å XtiCell c: 5.270Å XtiCell α: 90.00° XtiCell β: 92.05°

XtiCell γ: 90.00° XtiCell Vol: 711.87Å³ XtiCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.358 a/b: 1.607 c/b: 0.575]

Reduced Cell [RedCell a: 5.270Å RedCell b: 5.288Å RedCell c: 14.740Å RedCell α: 88.98°

RedCell β: 87.95° RedCell γ: 60.11° RedCell Vol: 355.93Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC72.00 Pearson w/o H: mC56

Mineral Classification: Kaolin-serpentine (Family), trioctahedral (Supergroup)

Subfile(s): Inorganic, Mineral Related (Mineral, Natural), Primary Pattern Entry Date: 02/03/1998

Last Modification Date: 01/11/2013 Cross-Ref PDF #s: 00-022-0754 (Deleted)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Song, Y., Moon, H.-S., Chon, H.-T. Clay Miner. 30, 211 (1995).

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-022-0754. Analysis: Microprobe analysis (wt.%): "Si O₂" 30.53, "Fe O" 0.11, "Mg O" 0.75, "Ni O" 53.94, "Co O" 0.05, "Ca O" 0.05, "Na₂ O" 0.07. Color: Dark green. Sample Source or Locality: Specimen from Kwangcheon area, South Korea. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (6) - 00-049-1859 (Fixed Slit Intensity) - Cu Ka1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
12.0198	7.357000	100	0	0	2		24.4409	3.639000	80	0	0	4		36.6957	2.447000	40	2	0	2	
19.5193	4.544000	30	1	1	0		→ 34.1146	2.626000	40	2	0	0		→ 60.5008	1.529000	80	0	6	0	

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

Page 1 / 1

JCPDS - Ni

01-071-4655

Oct 26, 2017 5:38 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni
 Empirical Formula: Ni Weight %: Ni100.00 Atomic %: Ni100.00 ANX: N Compound Name: Nickel
 Mineral Name: Nickel, syn

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 7.41 I/Ic - ND: 1.95

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)
 Author's Cell [AuthCell a: 3.506(5) Å AuthCell Vol: 43.10 Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 10.78]
 Density [Dcalc: 9.047 g/cm³ Dstruc: 9.05 g/cm³] SS/FOM: F(7) = 999.9(0.0001, 7)
 Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 58.70
 Crystal Data [XtlCell a: 3.506 Å XtlCell b: 3.506 Å XtlCell c: 3.506 Å XtlCell α : 90.00° XtlCell β : 90.00°
 XtlCell γ : 90.00° XtlCell Vol: 43.10 Å³ XtlCell Z: 4.00] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 2.479 Å RedCell b: 2.479 Å RedCell c: 2.479 Å RedCell α : 60.00°
 RedCell β : 60.00° RedCell γ : 60.00° RedCell Vol: 10.77 Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Common Phase, Forensic, Hydrogen Storage Materials, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic)

Prototype Structure [Formula Order]: Cu Prototype Structure [Alpha Order]: Cu
 LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu,cF4,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu,cF4,225
 Mineral Classification: Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group) Pearson Symbol: cF4.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-004-0850 (Primary), 01-070-0989 (Alternate), 01-071-3740 (Alternate), 01-071-4653 (Alternate),
 01-071-4654 (Alternate), 01-073-6826 (Alternate), 01-077-3085 (Alternate), 01-077-8341 (Alternate),
 01-077-8461 (Alternate), 01-078-7533 (Alternate), 01-078-7536 (Alternate), 01-087-0712 (Alternate), ✓
 03-065-0380 (Alternate), ✓ 04-001-0091 (Alternate), ✓ 04-001-1136 (Alternate), ✓ 04-001-2619 (Alternate), ✓
 04-001-3156 (Alternate), ✓ 04-001-3177 (Alternate), ✓ 04-001-3331 (Alternate), ✓ 04-002-1348 (Alternate), ✓
 04-002-1862 (Alternate), ✓ 04-002-3695 (Alternate), ✓ 04-002-6906 (Alternate), ✓ 04-002-7521 (Alternate), ✓
 04-002-9123 (Alternate), ✓ 04-003-1538 (Alternate), ✓ 04-003-1845 (Alternate), ✓ 04-003-2969 (Alternate), ✓
 04-003-3918 (Alternate), ✓ 04-003-6597 (Alternate), ✓ 04-003-6758 (Alternate), ✓ 04-003-7263 (Alternate), ✓
 04-004-2759 (Alternate), ✓ 04-004-3109 (Alternate), ✓ 04-004-3634 (Alternate), ✓ 04-004-6330 (Alternate), ✓
 04-004-6501 (Alternate), ✓ 04-004-6756 (Alternate), ✓ 04-004-6807 (Alternate), ✓ 04-004-8473 (Alternate), ✓
 04-004-8492 (Alternate), ✓ 04-004-8734 (Alternate), ✓ 04-004-8868 (Alternate), ✓ 04-005-1701 (Alternate), ✓
 04-006-2525 (Alternate), ✓ 04-006-4194 (Alternate), ✓ 04-006-4262 (Alternate), ✓ 04-006-6387 (Alternate), ✓
 04-006-6388 (Alternate), ✓ 04-007-0407 (Alternate), ✓ 04-007-0413 (Alternate), ✓ 04-007-7992 (Alternate), ✓
 04-007-9326 (Alternate), ✓ 04-008-0901 (Alternate), ✓ 04-010-6148 (Primary), ✓ 04-011-8029 (Alternate), ✓
 04-011-9061 (Alternate), ✓ 04-013-4763 (Alternate), ✓ 04-014-0268 (Alternate), ✓ 04-015-2543 (Alternate), ✓
 04-016-4592 (Alternate), ✓ 04-016-4761 (Alternate), ✓ 04-016-6268 (Alternate)

Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2015 Last Modifications: Update

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure		"Precision measurements of lattice constants of 12 simple metals". Davey, W.P. Phys. Rev. 25, 753 (1925).
Structure		Davey, W.P. Ann. Phys. (Berlin, Ger.) 79, 35 (1926).
Structure		Davey, W.P. Phys. Rev. 25, 107 (1925).

Database Comments: ANX: N. Analysis: Ni1. Formula from original source: Ni. ICSD Collection Code: 53809. Calculated Pattern
 Original Remarks: Cell from 2nd ref(Phebus & Blake): 3.528, from 3rd ref. (Holgerson): 3.526, m.p. 1726
 K. SB 1, 69. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Magnitude of e.s.d. on cell dimension is
 >1000 ppm. Wyckoff Sequence: a (FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (7) - Ni - 01-071-4655 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056 Å

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
44.7339	2.024190	999	1	1	1		93.5505	1.057100	148	3	1	1		146.5374	0.804331	56	3	3	1	
52.1321	1.753000	425	2	0	0		99.1187	1.012090	41	2	2	2								
76.8389	1.239560	166	2	2	0		122.9991	0.876500	17	4	0	0								

10. Publicaciones y difusión del proyecto

Catalysis Today 305 (2018) 133–142



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Effect of the preparation method on the hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts: Comparison of EDTA complexation and DPU

H. Vargas^a, J.C. Morales^a, X. Bokhimi^b, T.E. Klimova^{a,*}^a Laboratorio de Nanocatálisis, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico^b Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Ciudad de México 01000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords

Nickel catalysts
SBA-15
EDTA
Deposition-precipitation
Hydrogenation
Naphthalene

ABSTRACT

The SBA-15 material was synthesized and used as a support for nickel catalysts with 4 and 10 wt.% metal loadings. Three preparation methods were used: a conventional incipient wetness impregnation with a nickel(II) nitrate solution (IM method), impregnation with a [Ni(EDTA)]²⁻ complex solution (ED method) and deposition-precipitation with urea (DP method). The support and catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy and temperature-programmed reduction. The reduced nickel catalysts were also characterized by high resolution transmission electron microscopy and powder XRD. Catalysts were evaluated in the hydrogenation of naphthalene in order to compare their catalytic performance (activity and selectivity). The obtained results show that the preparation method affected the dispersion and size distribution of nickel nanoparticles deposited on the SBA-15 surface as well as the degree of their reduction. ED and DP methods led to a better dispersion of Ni and higher hydrogenation activity in comparison with the conventional IM procedure. In addition, the catalysts' selectivity to decalins and their ability to isomerize *cis*-decalin to *trans*-decalin were also affected by the preparation method used, increasing in the following order: XNS-IM < XNS-DP < XNS-ED for both Ni loadings (4 and 10 wt.%). Therefore, the importance of the method used for the preparation of the Ni/SBA-15 catalysts was demonstrated.

1. Introduction

Since the invention of the Ni-Raney catalyst in 1924 [1], many reductive transformations of organic compounds were performed to meet the demand of more valuable products; such as fine chemicals, pharmaceuticals and monomers [2,3]. Nowadays, novel promising catalytic systems are being investigated to overcome energy and environmental concerns, in which supported nickel catalysts have attracted much attention and have already been applied for olefin and aromatics hydrogenation [4,5], methanation [6,7], steam reforming [8,9], hydrocracking [10,11] and many other reactions.

In the fuel industry, a high aromatic content in diesel is undesirable, since it lowers the fuel quality and contributes to harmful emissions in exhaust gases [12,13]. One of the possibilities to reduce aromatics' content is to transform them into cycloalkanes. This leads to an increase in the cetane number and improves the fuel's quality. The development of supported nickel catalysts for hydrogenation of aromatics has grown not only because of their low cost and availability, but also due to the possibility of decreasing the nickel content from 50–60 wt.% as in the Ni-Raney catalysts to 1–10 wt.% [14]. Different supports have been

used for nickel catalysts in hydrogenation reactions, including Y-zeolite [15], γ -Al₂O₃ [16,17], TiO₂ [18,19], CeO₂ [20] and MgO [21], but sometimes they exhibit strong metal-support interactions (MSI) resulting in the low activity of supported nickel species. In addition, catalysts' deactivation can be produced by the support's acidity due to carbon formation, or metal particle sintering due to a lack of thermal stability [22]. Therefore, the chemical nature of the support used for the metallic Ni catalysts plays an important role in their catalytic activity and stability.

On the other hand, the preparation method used for the deposition of nickel species onto the selected support's surface is another important factor for the catalytic behavior of nickel catalysts. Several reports have shown that the preparation method can affect the metal-support interaction and consequently reducibility of the deposited metal species and their dispersion (nanoparticle size) [23–25]. In our recent work [26], we described a facile method for the enhancement of nickel dispersion in the SBA-15-supported catalysts. It was shown that the use of a Ni(II)-EDTA complex formed in basic aqueous solutions resulted in a significant improvement in the dispersion of NiO and Ni nanoparticles on SBA-15, whereas the incipient wetness impregnation

* Corresponding author.

E-mail addresses: klimova@unam.mx, tklimova@gmail.com (T.E. Klimova).<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.043>

Received 9 May 2017; Received in revised form 11 August 2017; Accepted 18 August 2017

Available online 23 August 2017

0920-5861/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Supported nickel catalysts for anisole hydrodeoxygenation: Increase in the selectivity to cyclohexane

H. Vargas-Villagrán^a, M.A. Flores-Villeda^a, I. Puente-Lee^a, D.A. Solís-Casados^b, A. Gómez-Cortés^c, G. Díaz-Guerrero^c, T.E. Klimova^{a,*}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México-Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), km 14.5 Carretera Toluca-Atacomulco, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México 50200, Mexico

^c Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Apartado Postal 20-364, Ciudad de México 01000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords

Hydrodeoxygenation
Anisole
Nickel catalysts
Activity
Selectivity

ABSTRACT

The hydrodeoxygenation (HDO) of anisole was performed with Ni catalysts supported on SBA-15 silica and protonated titanate nanotubes (PTN), in order to determine the effect of the support's nature and the method of incorporation of Ni species on the catalytic activity and selectivity in HDO. Catalysts with 10 wt.% of Ni were prepared by two methods: deposition-precipitation with urea (DP) and the classical incipient wetness impregnation (IM). Characterization of the catalysts was performed by nitrogen physisorption, temperature programmed reduction, temperature programmed desorption of ammonia, high resolution transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, powder X-ray diffraction, XPS and O₂ chemisorption. The obtained results show that the support's nature and the preparation method had a strong influence on the dispersion of the supported Ni species and their HDO performance. Catalysts with larger metallic Ni particles showed higher ability for hydrogenation of anisole and higher intrinsic activity (TOF) than those with smaller Ni particles. On the other side, the use of the PTN support and the DP with urea preparation method resulted in catalysts with increased acidity and improved selectivity for the formation of deoxygenated products (cyclohexane).

1. Introduction

Almost 95% of the world's transportation energy comes from petroleum-derived fuels (gasoline and diesel) [1]. The excessive use of fossil fuels, in addition to their low quality, increases the concentration of greenhouse gases (GHG) in the atmosphere and produces pollution, affecting the environment and human health [2]. Biofuels represent an alternative for fossil fuels. However, the actual production of first generation biofuels (biodiesel and bioethanol) is not sufficient to satisfy the demand [3,4]. Nowadays, the production of second generation of biofuels is attracting attention. These biofuels are sustainable and renewable, since they are obtained from high-yielding biomass crops or from lignocellulosic biomass (plant dry matter) from agricultural and forestry waste feedstocks [5–9].

The transformation of biomass to chemicals and fuels can be performed by three thermochemical methods, including aqueous sugar production by hydrolysis, bio-oil production by liquefaction or pyrolysis and syngas formation by gasification [10]. Among these routes, pyrolysis integrated with an upgrading is the simplest and most cost-eff

ective option. Pyrolysis consists in the thermal decomposition of lignocellulose in the absence of oxygen at high temperatures (350–600 °C), where a large number of reactions take place: dehydration, depolymerization, isomerization, aromatization, decarboxylation and charring [11–13]. The main difference between pyrolyzed bio-oil and crude oil is the high oxygen content (up to 47%) in bio-oils, leading to some unwanted characteristics such as high acidity, high viscosity, immiscibility with hydrocarbon fuels, corrosiveness, etc. [4]. Hydrodeoxygenation (HDO) reactions can be used to reduce oxygen content in bio-oil, enhancing its stability and combustion properties. Nowadays, the development of novel, effective and cheap catalysts for HDO is an actual task.

Hydrodeoxygenation is a catalytic process for the removal of oxygen, which, similarly to the hydrodesulfurization of petroleum fractions, is generally performed at high temperature and hydrogen pressure [11,14–16]. Conventional sulfide NiMo and CoMo catalysts have been widely studied for HDO processes [17–20]. However, their use generates some problems, such as contamination of the final products with sulfur, catalysts' deactivation and coke accumulation.

* Corresponding author.

E-mail address: klimova@unam.mx (T.E. Klimova).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.057>

Received 20 December 2017; Received in revised form 2 July 2018; Accepted 31 July 2018
0920-5861/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

2016 Effect of SBA-15 and TNT supports in nickel catalysts prepared by DPU for hydrogenation of aromatics (Póster)

Haydee Vargas and Tatiana E. Klimova

The 16th International Congress on Catalysis; Beijing, China; 3-8 de Julio

2017 On the preparation method to achieve high activity of Ni/SBA-15. Comparison of EDTA complexation and DPU (Póster)

H. Vargas, J. C. Morales, X. Bokhimi, T. Klimova

International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2017); Ciudad de México, México; 4-8 de Junio

Activity and selectivity of supported nickel catalysts in anisole hydrodeoxygenation (Oral)

H. Vargas-Villagrán, M. A. Flores-Villeda, I. Puente-Lee, C. Salcedo-Luna, **T. Klimova**

XXVI International Materials Research Congress; Cancún, México; 20-25 de Agosto

Improved performance of Ni/SBA-15 catalysts with EDTA in the hydrogenation of naphthalene (Póster)

Haydee Vargas, Diego Ramírez, Tatiana E. Klimova

13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017); Florencia, Italia; 27-31 de Agosto

2018 Activity and selectivity of nickel catalysts supported on SBA-15 and Al-SBA-15 in the hydrogenation of naphthalene (Oral)

H. Vargas-Villagrán, D. Ramírez-Suárez, G. Ramírez-Muñoz, J. Escobar-Aguilar, T. E. Klimova

XXVII International Materials Research Congress; Cancún, México; 19-24 de Agosto