



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

EFFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES EN EL DESEMPEÑO DE  
CATALIZADORES DE Ni/SiO<sub>2</sub> EN HIDRODEOXIGENACION

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. RAÚL MONTOYA MIRANDA

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

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., NOVIEMBRE 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: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal: Dr. Vladimir A. Basiouk Evdokimenko

Vocal: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Vocal: Dr. Ernesto Rivera García

Secretario: Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de nanocatálisis, 222 edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

## **TUTOR DE TESIS**

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

## **FIRMA**

---

## Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por los conocimientos que me ha brindado, siendo mi segunda casa.

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado con el número de CVU 886966

Agradezco a la DGAPA-UNAM (proyecto IN-115218) por el apoyo financiero brindado para la ejecución del presente trabajo.

Agradezco a la coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo y atención en los diversos trámites realizados.

Agradezco la tutoría de la Dra. Tatiana Klimova, por aceptarme en su grupo de investigación, así como sus valiosos conocimientos y su paciencia a lo largo de mi estancia en este proyecto.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra Silvia Elena Castillo Blum, Dr Vladimir A. Bassioui Evdokimenko, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Ernesto Rivera García y Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez por la revisión y las propuestas realizadas para la mejora de la presente tesis.

Agradezco la asistencia técnica del I.Q. Iván Puente Lee por los análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, a la Q. María Cecilia Salcedo Luna por los análisis de difracción de rayos X de polvos, a Antonio Morales Espino por las mediciones de difracción de rayos X de ángulos bajos y al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés por la asistencia en quimisorción.

Agradezco al I.Q. Daniel Enrique Pérez Estrada, a la Dra. Haydee Vargas Villagrán y a la Dra. Lina Angélica Calzada Navarro por su ayuda dentro y fuera del laboratorio.

Agradezco a mis amigos del laboratorio 222 por brindarme su apoyo y amistad.

Agradezco a mi familia por su cariño, por su confianza y por su apoyo incondicional.

Agradezco Valeria Cerón Hernández, por su amor y su apoyo. Por enseñarme que no debemos rendirnos para lograr nuestros sueños y metas. Por apoyarme en cada etapa de mi vida y estar conmigo en las buenas y en las malas. Eres el amor de mi vida.

---

## Dedicatoria

A mis padres Odilón Montoya Jiménez y Ma. Isabel Miranda Alcantar por darme la oportunidad de continuar con mis estudios, así como brindarme su apoyo incondicional y enseñarme que con trabajo y constancia se puede realizar cualquier meta en la vida, este trabajo es para ustedes.

A mis hermanas Karina y Ana Laura por demostrarme que pese a las adversidades de la vida es posible superarse y salir adelante.

*“El éxito de la vida no se mide por las cosas que logras sino por los obstáculos que superas”*

Hellen Keller

---

---

## Contenido

Resumen .....	1
1. Introducción.....	2
2. Antecedentes .....	4
2.1. Biocombustibles .....	5
2.1.1. Biocombustibles de primera generación .....	6
2.1.2. Biocombustibles de segunda generación .....	6
2.1.3. Biocombustibles de tercera generación .....	7
2.1.4. Biocombustibles de cuarta generación .....	7
2.2. Biomasa y biomasa lignocelulósica.....	8
2.2.1. Celulosa.....	9
2.2.2. Hemicelulosa .....	10
2.2.3. Lignina .....	11
2.3. Catalizadores .....	12
2.3.1. Catalizadores homogéneos .....	12
2.3.2. Catalizadores enzimáticos.....	13
2.3.3. Catalizadores heterogéneos .....	13
2.4. Soportes.....	16
2.4.1. Materiales M41S.....	16
2.4.2. Materiales SBA.....	18
2.4.3. Fase activa .....	20
2.5. Hidrotratamiento.....	20
2.5.1. Hidrodesoxigenación .....	21
2.6. Catalizadores utilizados en HDO .....	23
3. Hipótesis .....	26
4. Objetivos .....	27
4.1. Objetivo general .....	27
4.2. Objetivos particulares.....	27
5. Desarrollo experimental .....	28
5.1. Síntesis de soportes y catalizadores .....	28
5.1.1. Síntesis de SBA-15.....	28
5.1.2. Síntesis de MCM-41 .....	29
5.2. Síntesis de catalizadores .....	29

5.3.	Activación del catalizador.....	31
5.4.	Evaluación de la actividad catalítica.....	31
5.5.	Técnicas de caracterización.....	34
5.5.1.	Fisorción de nitrógeno.....	34
5.5.2.	Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	40
5.5.3.	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRXab).....	41
5.5.4.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-Vis).....	43
5.5.5.	Reducción a temperatura programada (TPR).....	44
5.5.6.	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	45
5.5.7.	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) .....	45
5.5.8.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) 46	
5.5.9.	Quimisorción de oxígeno .....	47
6.	Resultados .....	48
6.1.	Comparación entre precursores de níquel .....	48
6.1.1.	Fisorción de nitrógeno.....	48
6.1.2.	Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	49
6.1.3.	Evaluación catalítica .....	51
6.2.	Efecto de las propiedades texturales de los catalizadores.....	54
6.2.1.	Fisorción de nitrógeno.....	54
6.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	58
6.2.3.	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRXab).....	60
6.2.4.	Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	62
6.2.5.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis) .....	65
6.2.6.	Reducción a temperatura programada (TPR).....	67
6.2.7.	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	69
6.2.8.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) 71	
6.2.9.	Quimisorción de oxígeno .....	74
6.3.	Evaluación catalítica.....	76
6.3.1.	Reacción de HDO de anisol .....	76
6.3.2.	Reacción de HDO de dibenzofurano .....	81
7.	Análisis de resultados .....	2
7.1.	Efecto del precursor de níquel en el soporte.....	2
7.1.1.	La formación del complejo níquel EDTA.....	2

---

7.1.2. Tamaño de las partículas .....	4
7.2. Efecto de las propiedades texturales .....	4
7.2.1. Temperatura de síntesis .....	4
7.2.2. Efecto en la actividad catalítica.....	6
Conclusiones.....	2
Referencias .....	2
Anexos .....	2
Anexo 1. Cálculos para la impregnación de 5% p/p de níquel.....	2
Anexo 2. Cálculos para obtener el espesor de pared .....	3
Anexo 3. Tarjeta de difracción de rayos X de polvos .....	5
Anexo 4. Calculo del tamaño de cristal.....	7
Anexo 5. Cálculo de la energía de borde.....	8
Anexo 6. Cálculo del consumo de hidrógeno.....	9
Anexo 7 Cálculo de las constantes de reacción. ....	10

---

---

## Contenido de Tablas

Tabla 1. Composición promedio de biomasa lignocelulósica [26].	8
Tabla 2. Procesos que se realizan a escala industrial con catalizadores heterogéneos [35].	13
Tabla 3. Principales procesos de hidrotreamiento.	21
Tabla 4. Soportes utilizados y nomenclatura de los catalizadores.	30
Tabla 5. Clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño [70].	34
Tabla 6. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.	49
Tabla 7. Tamaño de cristal de NiO en los catalizadores preparados con diferentes precursores de níquel.	50
Tabla 8. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.	56
Tabla 9. Porcentaje de níquel (en peso) de los catalizadores por EDX.	58
Tabla 10. Parámetro de celda, diámetro de poro y espesor de pared de los catalizadores.	62
Tabla 11. Tamaño de cristal de óxido de níquel en los catalizadores.	64
Tabla 12. Energía de borde ( $E_g$ ) de los catalizadores.	67
Tabla 13. Consumo de $H_2$ , grado de reducibilidad y temperatura máxima de reducción de los catalizadores.	68
Tabla 14. Sitios ácidos de catalizadores.	70
Tabla 15. Dispersión de níquel en los catalizadores reducidos.	74
Tabla 16. Conversión de anisol a diferentes tiempos de reacción.	76
Tabla 17. Constantes de reacción para HDO de anisol de cada catalizador.	79
Tabla 18. Conversión de dibenzofurano a diferentes tiempos de reacción.	82
Tabla 19. Constantes de rapidez para la reacción de HDO en dibenzofurano.	85
Tabla 20. Precursores utilizados para preparar 20mL de solución.	3
Tabla 21. Cálculo del espesor de pared.	4
Tabla 22. Cálculos del tamaño de cristal.	7
Tabla 23. Cálculo de la energía de borde de los catalizadores.	8
Tabla 24. Cálculo del grado de reducibilidad.	9

---

## Contenido de Figuras

Figura 1. Producción de hidrocarburos líquidos en México [15].	4
Figura 2. Principales compuestos de la biomasa lignocelulósica [27].	9
Figura 3. Estructura de la celulosa [29].	10
Figura 4. Principales monómeros de la hemicelulosa.	11
Figura 5 Estructura de la lignina [33].	11
Figura 6. Diagrama de energía de una reacción catalítica homogénea.	12
Figura 7. Diagrama de energía de reacción catalítica heterogénea [38].	14
Figura 8. Mecanismo Eley-Rideal y mecanismo Langmuir Hinshelwood [40].	15
Figura 9. Familia de soportes M41S [45].	16
Figura 10. Mecanismo de síntesis del soporte MCM-41 [47].	17
Figura 11. Estructura de copolímeros de tres bloques: Pluronic P123 y Pluronic F127.	18
Figura 12. Mecanismo de formación del soporte SBA-15.	19
Figura 13. Efecto de la temperatura sobre el tamaño del núcleo de la micela [51].	19
Figura 14. Moléculas modelo utilizadas para HDO.	22
Figura 15. Principales rutas catalíticas en HDO.	23
Figura 16. Complejo $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ : a) Estructura, b) En disolución	30
Figura 17. Reducción del catalizador en reactor tipo U.	31
Figura 18. Mecanismo de hidrodeshidrogenación de anisol [69].	32
Figura 19. Mecanismo de reacción para la reacción de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano [58].	33
Figura 20. Cromatógrafo de gases utilizado para el seguimiento de las reacciones	33
Figura 21. Clasificación de isotermas según IUPAC [70].	35
Figura 22. Tipos de Histéresis aceptadas por la IUPAC [70].	36
Figura 23. Procesos de adsorción de monocapa y multicapa.	37
Figura 24. Adsorción de nitrógeno en los poros: rp) radio del poro, rk) radio de Kelvin, t) espesor de la monocapa.	39
Figura 25. Difracción de rayos X en los planos de un cristal.	40
Figura 26. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ del soporte SBA-15 y sus catalizadores.	48
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de polvos: a) Soporte y catalizadores, b) Comparación de catalizadores.	50

---

Figura 28. Conversión de anisol obtenida con dos catalizadores evaluados en función del tiempo. ....	51
Figura 29. Selectividad de productos a una conversión fija de anisol: a) 60%, b) 95% .....	52
Figura 30. Conversión de dibenzofurano obtenida con los catalizadores preparados usando diferentes precursores en función del tiempo. ....	53
Figura 31. Selectividad de productos a una conversión fija de dibenzofurano: a) 60%, b) 90%. ....	53
Figura 32. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> : a) soportes, b) catalizadores. ....	55
Figura 33 Distribución de diámetro de poro de soportes: a) Adsorción, b) Desorción, y en catalizadores: c) Adsorción, d) Desorción. ....	57
Figura 34. Micrografías de catalizadores de níquel soportados en: a) SBA-15, b) MCM-41.....	58
Figura 35. Micrografías de SEM: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120....	59
Figura 36. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos: a) soportes de SBA-15, b) catalizadores. ....	60
Figura 37. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos del catalizador N5M41 y su respectivo soporte. ....	61
Figura 38 Patrones de difracción de rayos X de polvos de catalizadores y soportes SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120. ....	63
Figura 39. Patrones de difracción del catalizador N5M41 y su respectivo soporte. ....	64
Figura 40. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores. ....	65
Figura 41. Estructura del óxido de níquel: níquel en coordinación octaédrica. ....	66
Figura 42. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores. ....	68
Figura 43. Perfiles de desorción de NH <sub>3</sub> de los catalizadores. ....	69
Figura 44. Micrografías del catalizador N5S60 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c). ....	71
Figura 45. Micrografías del catalizador N5S80 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c). ....	72
Figura 46. Micrografías del catalizador N5S100 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c). ....	73
Figura 47. Micrografías del catalizador N5S120 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c). ....	73
Figura 48. Micrografías del catalizador N5M41 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c). ....	74

---

---

Figura 49. Seguimiento de los productos en la reacción de anisol de los catalizadores soportados en SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120. ....	77
Figura 50. Seguimiento de los productos en la reacción de anisol con el catalizador N5M41.....	78
Figura 51. Esquema simplificado de la reacción de HDO de anisol. ....	79
Figura 52. Productos obtenidos a una conversión del 95% en la reacción de HDO de anisol.....	80
Figura 53. Productos observados en la reacción de HDO de dibenzofurano.....	81
Figura 54. Seguimiento de los productos en la reacción de HDO de DBF con los catalizadores soportados en SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120 .....	83
Figura 55. Seguimiento de los productos de reacción de HDO de DBF con el catalizador N5M41. ....	84
Figura 56. Productos obtenidos a 95% de conversión en la reacción de HDO de DBF.....	86
Figura 57. Estructura de EDTA: a) forma aniónica, b) en coordinación con un catión metálico [86].....	3
Figura 58. Diagrama de especiación de EDTA en función del pH [87].....	3
Figura 59. Calculo de la energía de borde del catalizador N5S60. ....	8
Figura 60. Simulación de resultados con las constantes $k_1$ y $k_2$ para la reacción de anisol.....	10

---

## Índice de abreviaturas y siglas

BCH	Biciclohexilo
BET	Branauer, Emmett y Teller
BJH	Barret, Joyner y Halenda
CHA	Ciclohexano
CHCHOL	Ciclohexil ciclohexanol
CHL	Ciclohexanol
CME	Ciclohexilmetiléter
DBF	Dibenzofurano
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa (por sus siglas en inglés)
DRX	Difracción de rayos X de polvos
DRXab	Difracción de rayos X de ángulos bajos
EDTA	Ácido etilediaminotetraacético
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (por sus siglas en inglés)
Eg	Energía de borde
FHWM	Anchura a media altura (por sus siglas en inglés)
HDA	Hidrodearomatización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés)
HXD	Hexadecano
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada (por sus siglas en inglés)
MCM-41	Mobil composition matter 41
PEMEX	Petróleos mexicanos
PEO	Poli (óxido de etileno)
PPO	Poli (óxido de propileno)
SBA-15	Santa Barbara Amorphus-15
SEM	Microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TPD-NH <sub>3</sub>	Desorción de amoniaco a temperatura programada (por sus siglas en inglés)
TPR	Reducción a temperatura programada (por sus siglas en inglés)

### Resumen

En la actualidad, el uso de combustibles fósiles para su aprovechamiento energético a nivel transporte es muy importante. Sin embargo, existen dos problemas principales relacionados con este tipo de combustibles: los combustibles fósiles generan una gran contaminación ambiental y no son renovables, en algún momento será necesario hacerlos a un lado para utilizar fuentes energéticas renovables. En este sentido, el uso de biocombustibles es una necesidad creciente y la transformación de biomasa en biocombustible parece la opción más viable. La pirólisis rápida de biomasa genera un bioaceite que no puede ser utilizado como combustible, debido a la alta cantidad de oxígeno que presenta. Se requiere de un tratamiento conocido como hidrogenación (HDO) para mejorar las propiedades del bioaceite.

El presente trabajo se enfocó en modificar las propiedades texturales del soporte catalítico para evaluar el desempeño de los catalizadores utilizando como fase activa el níquel metálico (5% en peso). Inicialmente se evaluaron dos precursores de níquel (Nitrato de níquel y el complejo  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ) para la reacción de hidrogenación (HDO), utilizando como moléculas modelo anisol y dibenzofurano (DBF). La actividad de los catalizadores mejoró con la adición de EDTA. Se realizó una nueva serie de catalizadores de níquel con EDTA, modificando la temperatura de síntesis del soporte SBA-15 para obtener diferentes propiedades texturales y se comparó entre ellos y con un soporte MCM-41. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y de transmisión (TEM), difracción de rayos X de polvos (DRX) y ángulos bajos (DRXab), espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, reducción a temperatura programada y desorción de amoníaco a temperatura programada.

El uso de un complejo de  $\text{Ni}^{2+}$  con EDTA en los catalizadores de níquel aumentó su actividad comparada con el precursor de nitrato de níquel. Por otro lado, la temperatura de síntesis del soporte SBA-15 modificó el tamaño de poro y área superficial de los catalizadores, siendo el catalizador soportado en SBA-15 sintetizado a  $80^\circ\text{C}$  (N5S80) el más activo, presentando la mayor conversión de anisol y dibenzofurano en menor tiempo. El catalizador más selectivo hacia la producción de ciclohexano en la reacción de anisol fue de Ni soportado en MCM-41..

## 1. Introducción

En la actualidad, el uso de combustibles fósiles sobre todo en el sector transporte es de vital importancia en el desarrollo mundial. Existe una creciente preocupación asociada al agotamiento de las reservas mundiales de petróleo y a la progresiva necesidad de reducir la huella ecológica. Por ello, es necesaria la búsqueda de una nueva fuente energética para contribuir y superar los desafíos energéticos y ecológicos actuales. La conversión de motores de combustión a motores eléctricos aún se ve lejana y los biocombustibles podrían desempeñarse como sustitutos, o como complemento de los combustibles utilizados actualmente [1].

México es uno de los países con mayor dependencia de combustibles fósiles. Un balance energético en 2017 señaló que los hidrocarburos contribuyeron con el 84.54% de la producción de energía primaria, de la cual, 61.97% se atribuyó al petróleo, el 21.61% al gas natural y el 0.96% a condensados [2].

Los biocombustibles reciben este nombre por ser combustibles de origen biológico obtenidos de manera renovable. Un primer acercamiento de los biocombustibles es la conversión de caña de azúcar en bioetanol o aceite de soya y otros cultivos en biodiesel. El problema de estos productos es que su síntesis a nivel industrial produce competencia con la industria alimentaria, debido al uso de suelo. Una alternativa son los combustibles llamados de segunda generación, en la cual, se utiliza biomasa (materia orgánica no comestible incluyendo residuos y desechos orgánicos).

Un método eficiente para la conversión de biomasa es la pirólisis rápida [3-5]. El bioaceite obtenido de la pirólisis rápida contiene una mezcla compleja de compuestos oxigenados, entre agua, fragmentos de lignina, aldehídos, ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes y muchos más [6]. La alta cantidad de oxígeno es la responsable de propiedades indeseables en el bioaceite, tales como: alta viscosidad, acidez, valor calorífico limitado y la baja estabilidad [7,8]. El uso de bioaceite de pirólisis como combustible podría producir problemas en el motor como corrosión y principalmente baja eficiencia, por lo que se requiere un tratamiento adicional para su uso.

La hidrodeshidrogenación (HDO) es el proceso más adecuado para tratar los aceites. Consiste en una reacción entre el bioaceite e hidrógeno tomado a alta presión en presencia de un catalizador dentro de un reactor [5,6].

En la búsqueda de conseguir un catalizador para la reacción de HDO se han estudiado diversos catalizadores como los hechos a base de platino [9], y paladio [10], pensando en que son metales que pueden ayudar a la reacción debido a su habilidad de activar el hidrogeno. La actividad que presentan estos catalizadores es relativamente alta, pero su aplicación a escala industrial está limitada debido a su alto costo. Una opción económicamente viable es el uso de níquel metálico, el cual, ha demostrado buenos resultados en la conversión de moléculas modelo de HDO [11].

Una parte importante de un catalizador es el soporte, debido a que le confiere propiedades importantes como una mayor área superficial y buena dispersión de la fase activa. El soporte SBA-15 ha sido estudiado y utilizado para reacciones de hidrotreatmento a nivel laboratorio demostrando ser un material mecánica y térmicamente estable. Se ha observado que la temperatura de síntesis en la maduración del soporte provee diferentes propiedades texturales al soporte [12].

En el presente trabajo primero se sintetizaron dos catalizadores para evaluar la influencia del precursor de níquel utilizado en la preparación y posteriormente se realizó una segunda serie de catalizadores, modificando la temperatura de síntesis del soporte con el fin de modificar sus propiedades texturales y conocer su influencia hacia las reacciones de hidrodeshidrogenación de anisol y dibenzofurano.

## 2. Antecedentes

Los combustibles fósiles proporcionan la mayor parte de la energía utilizada en la sociedad moderna, desde la gasolina utilizada en el transporte hasta el gas natural utilizado en los hogares. La sociedad actual consume una gran cantidad de combustibles fósiles y considerando que los depósitos mundiales son finitos, se estima que en algunos años podría ser un recurso que no se encuentre disponible [13].

A medida que pasen los años, la demanda de combustibles seguirá en aumento, debido al incremento de la población mundial y el uso de combustibles fósiles será insuficiente para satisfacer la demanda mundial [14]. En México, la producción de petróleo ha disminuido debido a la falta de nuevos yacimientos y al agotamiento de los que están en operación. En la Figura 1 se presenta la producción de hidrocarburos líquidos en los últimos años de acuerdo con el informe de Petróleos Mexicanos (PEMEX).

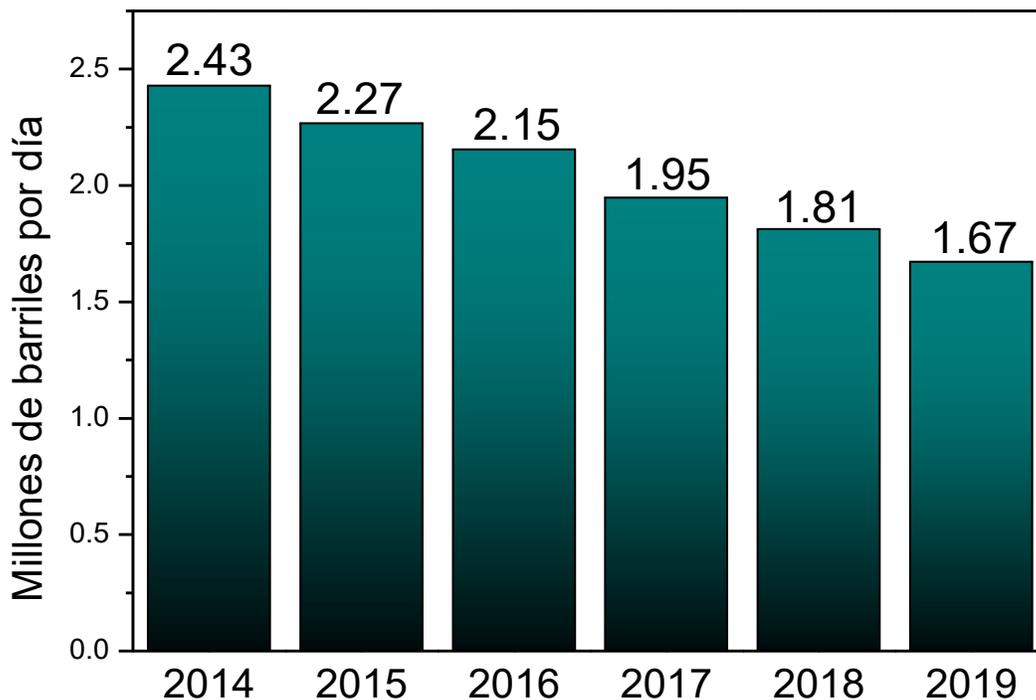


Figura 1. Producción de hidrocarburos líquidos en México [15].

México es uno de los países que presenta una mayor dependencia de los combustibles fósiles. El 47% de la energía total que se consume es utilizada en el sector

transporte y cerca del 90% de este sector requiere del uso de combustibles fósiles [16]. El incremento en la demanda de combustibles es una realidad que aumenta con el paso de los años. Si analizamos la cantidad de combustible que se produce con la creciente demanda, se deben buscar alternativas para satisfacer el consumo y al mismo tiempo disminuir la dependencia de combustibles fósiles.

El petróleo en México es una mezcla compleja de moléculas que, por lo general, contienen una gran cantidad de heteroátomos principalmente azufre que disminuye la calidad del combustible y aumenta la contaminación ambiental. Los compuestos azufrados son causantes de la lluvia ácida y también provocan corrosión en los vehículos y envenenamiento de los catalizadores [17].

Existe una problemática asociada al uso de combustibles fósiles y es que su uso contribuye a la contaminación ambiental. Los combustibles fósiles contribuyen con un 64% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero [18]. El reto de la sociedad actual es buscar un sustituto de los combustibles fósiles para disminuir la contaminación ambiental.

La conversión de motor de gasolina a un motor eléctrico se ve lejana, por lo que la alternativa más viable es el uso de biocombustibles para ayudar a minimizar el problema de la disponibilidad e incluso para evitar el crecimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero cumpliendo así un objetivo de sostenibilidad. Esta transición de combustibles fósiles a biocombustibles representa una alternativa atractiva, principalmente para el sector transporte [19].

### **2.1. Biocombustibles**

Los biocombustibles son recursos procesados por el ser humano a partir de materia producida recientemente por seres vivos con la finalidad de liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión, disminuyendo así las emisiones de gases de efecto invernadero [20].

Los biocombustibles son la mejor alternativa para sustituir parte del consumo de los combustibles fósiles tradicionales como el petróleo y el carbón. La viabilidad de los

biocombustibles obedece a dos razones, la primera es su uso en el caso del aumento de los precios de los combustibles fósiles y considerados a largo plazo en un agotamiento de recursos. La segunda finalidad es que, en el proceso completo, ayudan a mitigar el calentamiento global al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono [21].

### **2.1.1. Biocombustibles de primera generación**

Los biocombustibles de primera generación están basados en el uso de materias primas que también tienen uso alimentario como maíz, palma, caña de azúcar, soya, entre otros, utilizando tecnología sencilla, siendo los principales procesos la fermentación para la producción de bioetanol y la transesterificación para la producción de biodiesel [22].

Los biocombustibles de primera generación han demostrado ser mejores que los combustibles fósiles, al menos, pensando en los daños al medio ambiente, no obstante, presentan como desventaja el desvío de recursos alimenticios hacia la producción de energéticos [23]. En contraste, los biocombustibles de segunda generación podrían aportar mejoras significativas tales como: disminuyen el daño ambiental, evitan competitividad en el uso de tierras alimentarias, no amenazan la biodiversidad entre otras ventajas.

### **2.1.2. Biocombustibles de segunda generación**

Los biocombustibles de segunda generación se obtienen de vegetales que no tienen una función alimentaria, además, se producen con innovaciones tecnológicas que los permitirán ser más ecológicos y avanzados [21]. Su obtención proviene de la biomasa lignocelulósica (residuos agrícolas y forestales, arboles de crecimiento rápido, entre otros) y su conversión da lugar a bioetanol o a bioaceites.

Las ventajas de los biocombustibles de segunda generación son bastantes: la gran variedad de materias primas que se pueden utilizar, algunas de estas materias primas se pueden plantar en regiones casi desérticas, requieren de menor cuidado (menos consumo de agua, agroquímicos).

El principal problema de los biocombustibles de segunda generación es que su aplicación aún se encuentra en desarrollo y los procesos están aún lejos de ser optimizados. Sin embargo, se están haciendo los mayores esfuerzos para garantizar la viabilidad de esta opción [23].

### **2.1.3. Biocombustibles de tercera generación**

Los biocombustibles de tercera generación se basan en la utilización de cultivos energéticos diseñados para obtener materia prima más eficiente para la conversión a biocombustibles o bioproductos [22]

Entre los cultivos más utilizados están los pastos perennes, árboles y plantas de rápido crecimiento, y algas. Las algas, por ejemplo, presentan la gran ventaja de tener una reproducción más rápida que cualquier planta en tierra, debido a una mayor captación de energía solar [20]. Los biocombustibles de tercera generación muestran como ventaja el balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero. Sin embargo, la principal desventaja es que los procesos de obtención de biocombustibles de esta generación están en fase de desarrollo [21].

### **2.1.4. Biocombustibles de cuarta generación**

Los biocombustibles de cuarta generación son similares a los de tercera generación pues en ambos casos se utilizan algas como alternativa al uso de combustibles fósiles. La diferencia radica en que los biocombustibles de cuarta generación se basan en la alteración genética de algas para mejorar su desempeño [24]. En este tipo de biocombustibles la bacteria es la que realiza todo el proceso de biocombustibles, empleando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) o alguna otra fuente de carbono para obtener biocombustibles [20].

Las ventajas de los biocombustibles de cuarta generación son que no generan competencia con cultivos alimentarios, presentan fácil conversión a biocombustibles debido a una mayor eficiencia de hidrólisis o fermentación, pueden utilizar agua de desechos y requieren una fuente de  $\text{CO}_2$  para su producción misma que puede conseguirse de desechos industriales. Por otro lado, los contras de los biocombustibles

de cuarta generación radican en la preocupación del uso de organismos modificados genéticamente por lo que su aplicación se sigue estudiando, así como el costo inicial para cultivos a gran escala que es demasiado alto [25].

### 2.2. Biomasa y biomasa lignocelulósica

La biomasa es un conjunto de materia orgánica de origen reciente derivada de materia vegetal o animal, tal como madera, hojas, residuos forestales, residuos agrícolas, entre otros.

La energía que se obtiene de la biomasa procede de la luz solar, la cual es aprovechada mediante un proceso llamado fotosíntesis y transformada en energía que se almacena en el interior de las células. Durante la combustión, la biomasa libera su energía (generalmente en forma de calor) y se oxida nuevamente a dióxido de carbono para completar el ciclo del dióxido de carbono absorbido durante el crecimiento de la planta [22].

En tanto que, la biomasa lignocelulósica es una importante fuente de energía renovable con potencial para su uso en biocombustibles. Está constituida fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, extractos (mezcla de compuestos orgánicos) y componentes inorgánicos que se transforman en cenizas después de la combustión [26].

En la Tabla 1 se muestra el porcentaje promedio de los compuestos más representativos de la biomasa lignocelulósica.

*Tabla 1. Composición promedio de biomasa lignocelulósica [26].*

<b>Materia prima</b>	<b>Celulosa (%)</b>	<b>Hemicelulosa (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Otros (%)</b>
Cultivos energéticos	36.6	16.1	21.9	25.4
Residuos de cosecha	38.0	32.0	17.0	13.0
Biomasa leñosa	43.7	28.3	24.3	3.7

En general, más del 75% de la biomasa lignocelulósica está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 2), que son polímeros orgánicos de alto peso molecular.

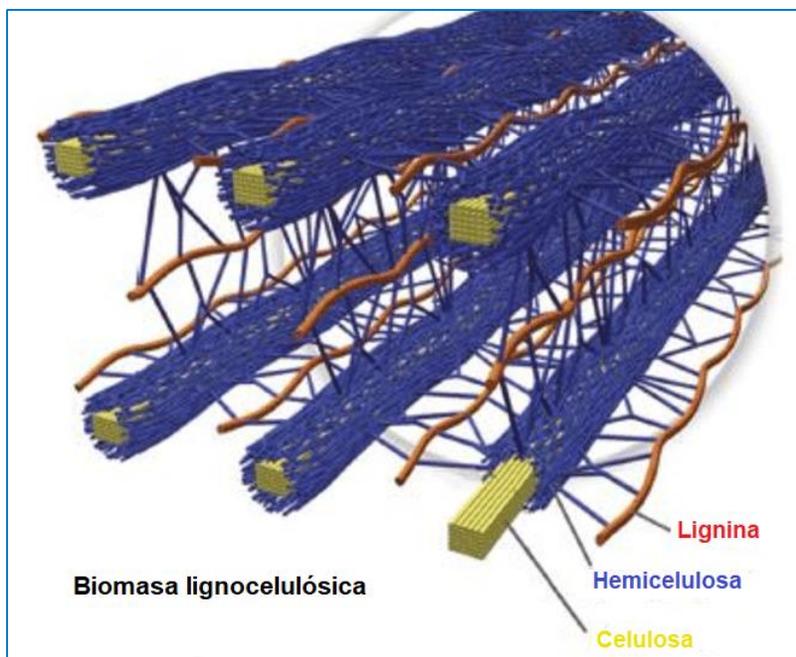


Figura 2. Principales compuestos de la biomasa lignocelulósica [27].

La ventaja del uso de biomasa lignocelulósica es que se considera como un residuo, por lo que no compite con los cultivos del sector alimentario.

Su conversión puede ser por diferentes procesos, sin embargo, uno de los más importantes es la pirólisis rápida en ausencia de oxígeno que ayuda con el craqueo de las macromoléculas para la formación de una serie de compuestos oxigenados tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, entre otros.

### 2.2.1. Celulosa

La celulosa es el principal componente de la pared celular de los árboles y de otras plantas. La celulosa es un polímero de cadena lineal formado por la unión de moléculas de  $\beta$ -glucosa a través de un enlace  $\beta$ -(1,4)-glucosídico (Figura 3). El grado de polimerización de la celulosa está entre 7000 y 15000 unidades de glucosa [28].

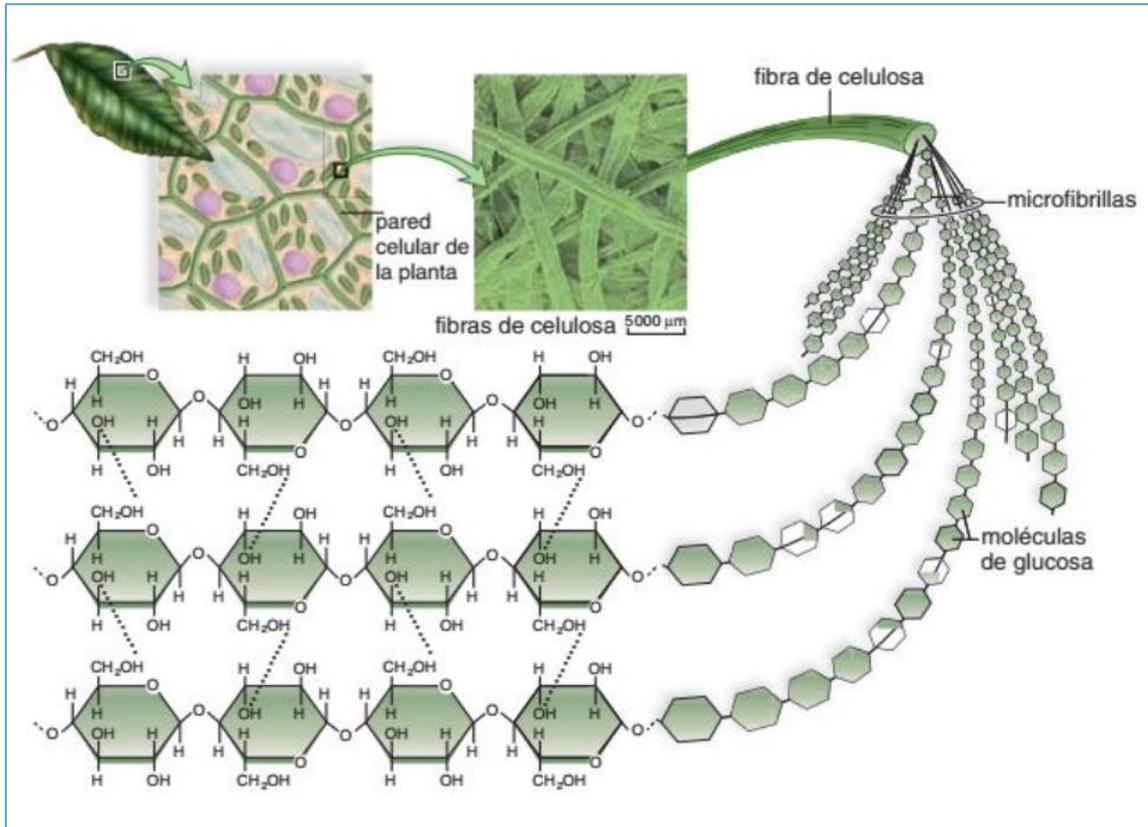


Figura 3. Estructura de la celulosa [29].

Para romper la estructura se requieren tratamientos especiales. Los tratamientos físicos como la molienda y los tratamientos químicos con ácidos, disminuyen el grado de polimerización lo que facilita tratamientos posteriores [30].

## 2.2.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido natural que se encuentra presente en la biomasa lignocelulósica. Está compuesto de monosacáridos como pentosas y hexosas, siendo los xilanos (son los más comunes y más importantes en maderas duras) y mananos (son los mayores componentes de hemicelulosa en maderas blandas) los grupos más importantes (Figura 4). El grado de polimerización de la hemicelulosa es mucho menor que de celulosa y se encuentra en el orden de 200 monosacáridos o menos [26,31].

La hemicelulosa puede ser una buena alternativa como biocombustible, además, ofrece una gran variedad de productos de valor agregado.

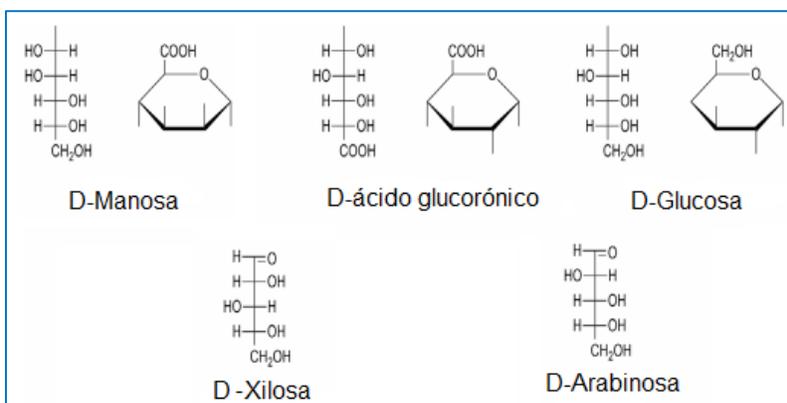


Figura 4. Principales monómeros de la hemicelulosa.

## 2.2.3. Lignina

La lignina es un polímero natural y tridimensional altamente ramificado (Figura 5). Se caracteriza por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico [32,33].

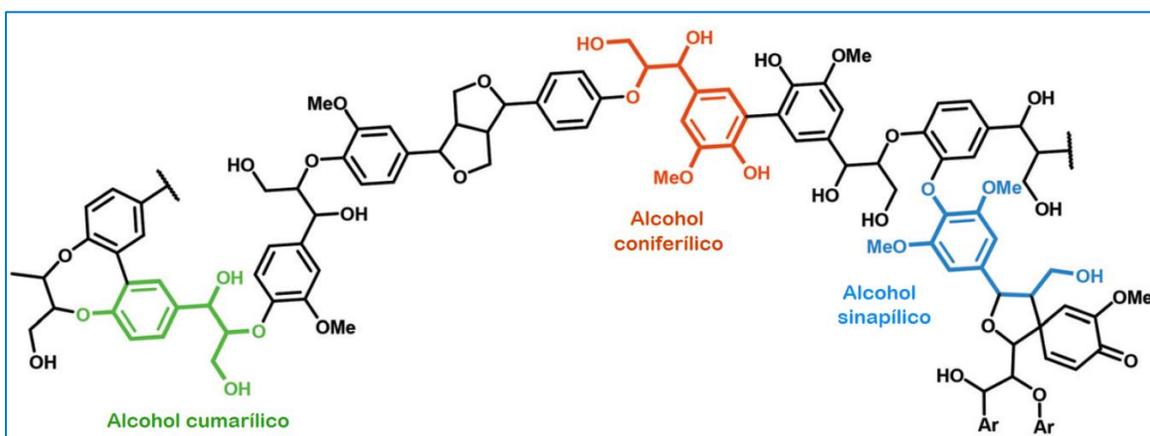


Figura 5 Estructura de la lignina [33].

Esta característica de la lignina la convierte en el único recurso renovable en el mundo que contiene compuestos aromáticos y con una amplia disponibilidad. Estos compuestos pueden tener un gran valor agregado tomando en cuenta que muchos de los productos actuales tienen estas características, tal es el caso de resinas fenólicas, alquilfenoles, adhesivos, resinas, fabricación de nonilfenol y etoxilados entre muchas otras aplicaciones [34].

### 2.3. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que modifica la rapidez de una reacción química. Un catalizador puede modificar el mecanismo de reacción, pero no puede modificar la constante de equilibrio [35]. En un diagrama de energía contra el progreso de reacción (Figura 6), se observa que el catalizador únicamente disminuye la energía de activación del estado de transición, hecho que provoca una mayor rapidez de reacción con la que se llega al equilibrio. Una característica importante de los catalizadores es que se regeneran al finalizar un ciclo de la reacción química.

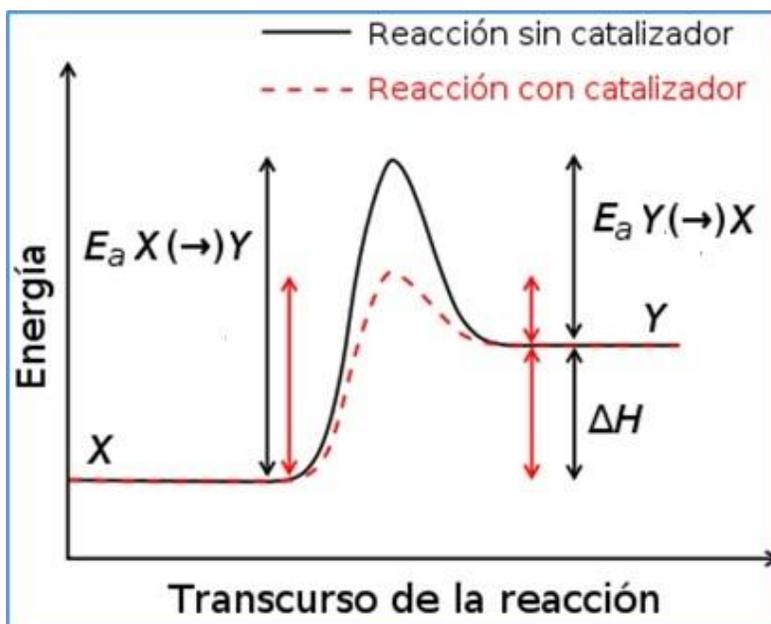


Figura 6. Diagrama de energía de una reacción catalítica homogénea.

Los catalizadores pueden clasificarse en tres tipos: catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos y catalizadores enzimáticos.

#### 2.3.1. Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos son aquellos donde el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y productos de la reacción [36]. En este tipo de catálisis, existe un buen contacto entre el catalizador y los reactivos, además de una excelente selectividad y sitios activos únicos.

Las desventajas de la catálisis homogénea tienen que ver con la forma de recuperar el catalizador, pues este proceso no siempre es sencillo y en ocasiones es costoso

además de la baja estabilidad térmica que tienen los catalizadores. Este tipo de catálisis son muy comunes en compuestos organometálicos y en la catálisis ácido-base.

### 2.3.2. Catalizadores enzimáticos

Las enzimas son proteínas que catalizan reacciones químicas que tienen lugar en la célula. Una enzima es un catalizador altamente específico para un solo sustrato y son muy eficientes como catalizadores, debido a que son capaces de transformar un producto químico mucho más rápido de cualquier catalizador artificial.

Las enzimas son moléculas con un gran peso molecular y generalmente presentan un solo sitio activo para interactuar con el sustrato específico. La otra característica fundamental de la catálisis enzimática es que las enzimas requieren condiciones de pH y temperatura específicas (generalmente suaves) para su actividad óptima [37].

### 2.3.3. Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos existen en una fase diferente a las moléculas reactivas, por lo general, el catalizador es un sólido en contacto con reactivos y productos gaseosos o con una disolución líquida. La reacción química ocurre en la superficie del catalizador, por este motivo, se utilizan métodos para preparar catalizadores con una gran área superficial [38,39]. Los catalizadores heterogéneos son muy importantes en la industria, por sus propiedades y los más comunes son metales, óxidos metálicos, sales metálicas o materiales orgánicos como resinas de intercambio iónico (Tabla2). [35].

Tabla 2. Procesos que se realizan a escala industrial con catalizadores heterogéneos [35].

Reacción	Catalizador
Oxidación de amonio a NO y HNO <sub>3</sub>	Pt-Rh/SiO <sub>2</sub>
Síntesis de metanol	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Craqueo catalítico de petróleo crudo	Zeolitas
Polimerización de etileno y propileno	Cr, TiCl <sub>x</sub> /MgCl <sub>2</sub>
Reformado de vapor de metano a CO y H <sub>2</sub>	Ni/SiO <sub>2</sub>
Reformado de nafta (a gasolina)	Pt, Pt-Re, Pt-Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrotratamiento de diferentes fracciones de petróleo	Co-Mo, Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Las reacciones de catálisis heterogénea generalmente ocurren en cinco etapas:

- Difusión de los reactivos: La primera etapa es la difusión de los reactivos hacia el catalizador, recordando que se encuentran en fases distintas y que la reacción se lleva a cabo en la superficie de la fase activa sólida.
- Adsorción de los reactivos: Una vez que los reactivos y la fase activa del catalizador están lo suficientemente cerca, ocurre una adhesión de las moléculas de reactivos a la superficie porque los átomos de la superficie son bastante reactivos.
- Reacción en la superficie: En este punto, ocurre la conversión de reactivos a productos, obteniendo productos adsorbidos en la superficie del catalizador.
- Desorción de productos: Una vez formado el producto se desorbe, es decir, deja de interactuar con la superficie.
- Difusión de productos: Los productos se alejan de la superficie del catalizador para incorporarse al seno de la solución o la fase gaseosa.

El diagrama de energía para un catalizador heterogéneo difiere al de un catalizador homogéneo, debido a que se modifica el mecanismo de reacción. En la Figura 7, se muestra un diagrama de energía que contempla las etapas de una reacción catalítica heterogénea (sin considerar la difusión de los reactivos y los productos).

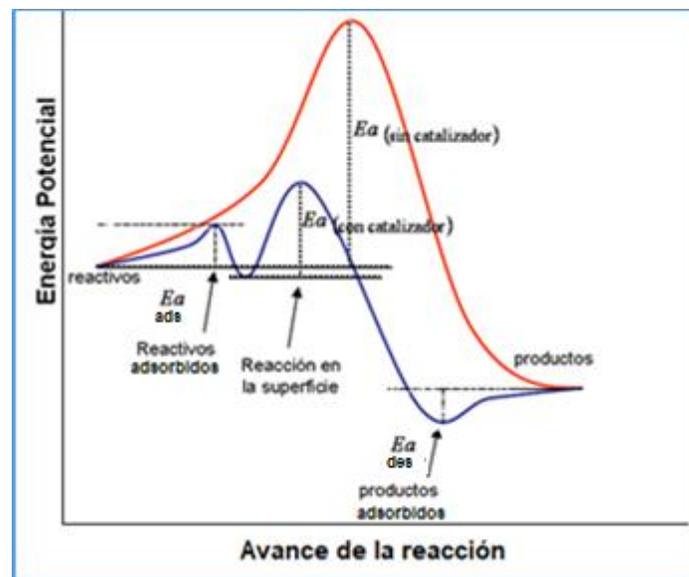


Figura 7. Diagrama de energía de reacción catalítica heterogénea [38].

En el ejemplo de la figura 7, se observa que existe una significativa disminución de la energía de activación entre una reacción sin catalizador (línea roja) y una reacción con un catalizador heterogéneo (línea azul). Por otro lado, en la reacción catalítica heterogénea ejemplificada, el paso lento de la reacción es la transición de reactivos a productos, mientras que la adsorción de reactivos y la desorción de productos requieren de menor energía.

En catálisis heterogénea, para una reacción bimolecular pueden ocurrir dos posibles mecanismos (Figura 8). En el primero se adsorben dos moléculas de reactivos e interactúan entre ellas hasta formar el producto que se desorbe de la superficie (mecanismo Langmuir-Hinshelwood) y en el segundo mecanismo sólo se adsorbe una molécula sobre la superficie y la otra molécula interactúa con la adsorbida hasta que se forma un producto y se desorbe de la superficie (mecanismo Eley-Rideal) [40].

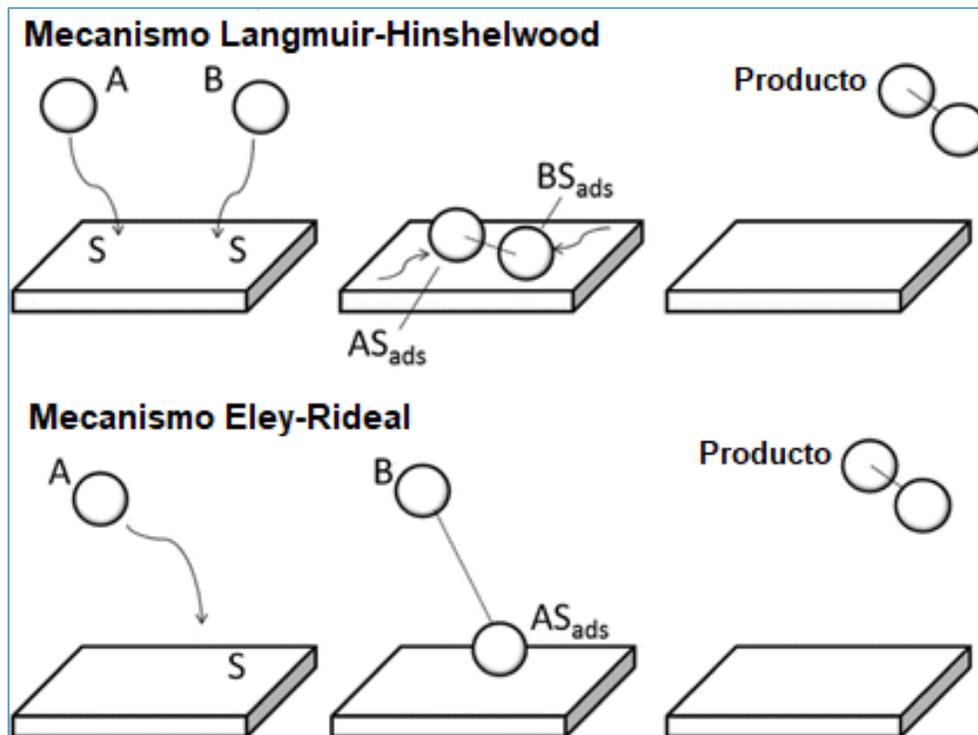


Figura 8. Mecanismo Eley-Rideal y mecanismo Langmuir Hinshelwood [40].

### 2.4. Soportes

Los catalizadores heterogéneos generalmente están constituidos de un soporte y la fase activa.

Un soporte es una sustancia generalmente inerte sobre la que se dispersa la fase activa de un catalizador. Se utiliza para aumentar el área superficial o bien la resistencia mecánica de un catalizador. Las propiedades físicas y químicas de un soporte son importantes para mejorar la actividad de un catalizador, entre ellas podemos nombrar el volumen y tamaño del poro para permitir el acceso de productos y reactivos, una gran área superficial, estabilidad química, térmica y mecánica entre otras [41].

La alúmina es uno de los soportes utilizados con mayor frecuencia debido a su bajo costo, sin embargo, también existen la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones y las sílices mesoestructuradas [42]. Estas últimas, han tenido un desarrollo importante en los últimos años debido a sus propiedades únicas, tal es el caso de las familias M41S y SBA.

#### 2.4.1. Materiales M41S

En 1992, los científicos de Mobil Oil desarrollaron una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos, que se sintetizan utilizando surfactantes catiónicos para ensamblar los aniones de silicato de la solución [42].

Los tres miembros más importantes de la familia M41S (Figura 9) son el MCM-41 con un sistema de poros unidimensionales en arreglo hexagonal, el MCM-48 con un arreglo de poros cúbico y el MCM-50 con el arreglo de poros lamelar [43-45].



Figura 9. Familia de soportes M41S [45].

El miembro más importante de la familia es el material mesoporoso MCM-41. Se caracteriza por tener un arreglo hexagonal de poros cilíndricos con diámetro entre 20 y 40 Å, así como una gran área superficial (aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g).

La síntesis de MCM-41 (Figura 10) comienza con la formación de micelas de un tensoactivo catiónico (como lo es una sal de alquiltrimetilamonio) en una concentración específica, posteriormente se produce una agrupación de micelas formando un arreglo hexagonal y finalmente la adición de un precursor de silicio en medio básico produce la condensación de silicatos alrededor de las micelas [46]. El material obtenido generalmente tiene paredes amorfas y está repleto de defectos estructurales. Existen dos posibles mecanismos para la formación del soporte. En el primer mecanismo se supone que existe una mesofase de cristal líquido antes de la adición del precursor de sílice, es decir, la interacción entre las micelas para conservar su estructura y posteriormente la condensación del precursor de sílice sobre las micelas. En el segundo mecanismo se asume que las interacciones electrostáticas entre el surfactante y el precursor de sílice son suficientes para estabilizar el sistema [47].

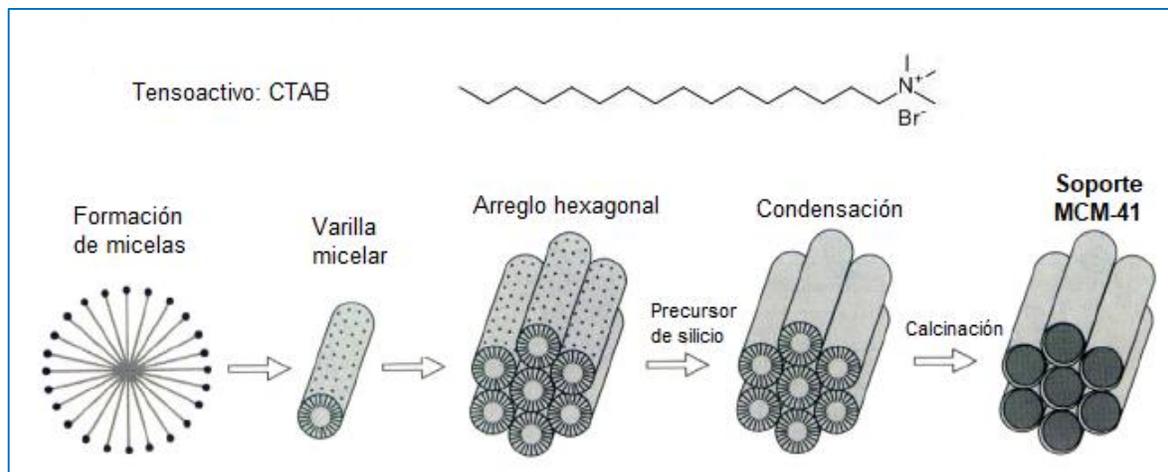


Figura 10. Mecanismo de síntesis del soporte MCM-41 [47].

La familia MCM ha demostrado ser un soporte catalítico interesante debido a sus propiedades texturales atractivas, sin embargo, su uso industrial ha sido mínimo debido a su baja estabilidad mecánica e hidrotérmica.

### 2.4.2. Materiales SBA

La familia de materiales SBA fue desarrollada en 1998 por Zhao y colaboradores [48]. Para la síntesis de esta familia de materiales mesoporosos de sílice, se utilizan tensoactivos no iónicos como copolímeros de tres bloques. Estos polímeros presentan una estructura del tipo  $EO_nPO_mEO_n$  donde, EO es un monómero de óxido de etileno mientras que PO es un monómero de óxido de propileno y los subíndices “ $n$ ” y “ $m$ ” varían de 2-130 y de 15-70, respectivamente [49]. La función de tensoactivo es dirigir la formación de la estructura porosa de sílice con un tamaño de poro grande y en condiciones fuertemente ácidas [48].

La familia SBA tiene dos materiales importantes SBA-15 y SBA-16. El SBA-15 se sintetiza con el tensoactivo Pluronic P123, que es un copolímero de tres bloques ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ ) (figura 11). Este presenta una estructura ordenada hexagonal con mesoporos de entre 60 y 120 Å, así como una gran área superficial (entre 600 y 800  $m^2/g$ ). Por su parte, SBA-16 se sintetiza con el polímero Pluronic F127 ( $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ ). Presenta una estructura cúbica con mesoporos de entre 60 y 80 Å con un área superficial cercana a los 750  $m^2/g$  [50]. El soporte que ha sido más estudiado de esta familia es el SBA-15.

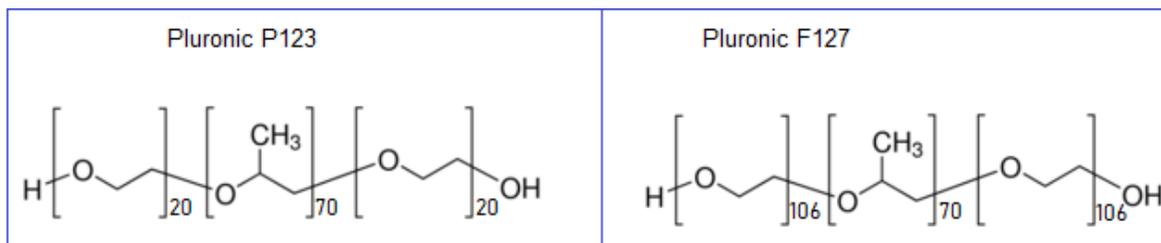


Figura 11. Estructura de copolímeros de tres bloques: Pluronic P123 y Pluronic F127.

La síntesis de SBA-15 tiene un mecanismo parecido a la formación de MCM-41 (Figura 12). Inicialmente, se forman las micelas cilíndricas de tensoactivo. El Pluronic P123 tiene una parte hidrofílica (los bloques de óxido de etileno) y una parte hidrofóbica (el bloque de óxido de propileno). En este caso, la parte hidrofóbica es el centro del tensoactivo, se queda en el interior de la micela evitando el contacto con el disolvente polar mientras que la parte hidrofílica se encuentra en la parte exterior de la micela donde contacta con el disolvente, generalmente agua.

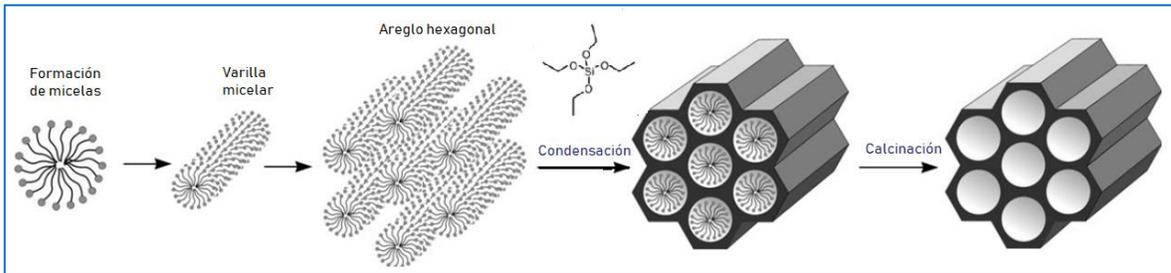


Figura 12. Mecanismo de formación del soporte SBA-15.

Las micelas se aglomeran de forma cilíndrica y posteriormente se agrupan en arreglos hexagonales. El precursor de silicio es depositado y comienza la polimerización alrededor de la estructura formada por las micelas. Después de la maduración de las paredes de sílice, el material se calcina para remover el tensoactivo que se encuentra dentro de los poros. De esta manera, se obtienen poros cilíndricos ordenados.

La temperatura de síntesis es muy importante en la formación del soporte SBA-15. Los tensoactivos se aglomeran en micelas, donde el núcleo es hidrofóbico y la parte externa está formada por una capa hidrofílica. El radio del núcleo hidrofóbico aumenta con un aumento en la temperatura de síntesis (Figura 13), provocando que el diámetro de poro sea mayor, mientras que el área superficial y el espesor de pared sean menores. Este efecto puede ser causado por el aumento de la hidrofobicidad de los bloques PEO con el incremento de la temperatura en las condiciones ácidas de reacción [51].



Figura 13. Efecto de la temperatura sobre el tamaño del núcleo de la micela [51].

El pH es otro factor importante en la síntesis de SBA-15. El punto isoeléctrico de la sílice es aproximadamente de dos. En valores de pH debajo de dos, se forma el soporte SBA-15, sin embargo, cuando el pH se encuentra entre 2 y 6, no ocurre la precipitación o formación de sílice. Por último, si el pH es cercano a 7, se obtiene una sílice amorfa. El precursor de silicio más adecuado para la preparación de SBA-15 es el tetraetilortosilicato (TEOS).

El soporte SBA-15 presenta ventajas mecánicas y térmicas en comparación con otras sílices mesoestructuradas como MCM-41, HMS, entre otras, debido a un mayor espesor de pared que oscila entre 2 y 5 nm.

### **2.4.3. Fase activa**

Las reacciones catalíticas ocurren en la superficie de la fase activa de un catalizador. Sin embargo, el catalizador generalmente es un sistema complejo que tiene otros componentes en adición a una fase activa. La fase activa es aquella fase que presenta propiedades catalíticas. Dentro de la fase activa existen sitios denominados sitios activos, que son aquellos átomos o moléculas que pueden interaccionar con las moléculas de reactantes debido a que no se encuentran saturados o rodeados de átomos, tal es el caso de las orillas o las irregularidades presentes en los nanocristales de la fase activa.

Para la reacción de hidrodeshidrogenación generalmente se utiliza como fase activa a los metales de transición principalmente Pd, Pt, Ni, Co, etc, en su estado de oxidación cero, es decir, en forma metálica. También se pueden utilizar sulfuros, fosfuros y otras sales metálicas [9-12].

### **2.5. Hidrotratamiento**

EL hidrotratamiento es un proceso utilizado para la remoción de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno en los compuestos presentes en las fracciones destiladas del crudo. El hidrotratamiento consiste en una reacción entre el hidrocarburo e hidrógeno que se realiza a altas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador. En la Tabla 3, se presentan los diversos procesos de hidrotratamiento y los catalizadores que se utilizan generalmente.

Tabla 3. Principales procesos de hidrotratamiento.

Proceso	Descripción	Subproducto	Catalizador
Hidrodeshidrogenación (HDO)	Remoción de oxígeno	H <sub>2</sub> O	Ni/SiO <sub>2</sub>
Hidrodeshulfuración (HDS)	Remoción de azufre	H <sub>2</sub> S	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrodesharomatización (HDA)	Remoción de aromáticos	-	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrodeshnitrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno	NH <sub>3</sub>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

El hidrotratamiento es uno de los procesos más importantes en la industria de la refinación del petróleo. La remoción de heteroátomos es muy importante para la calidad de los productos finales o para dar paso a un siguiente tratamiento donde la presencia de algún heteroátomo como azufre u oxígeno podría envenenar al catalizador.

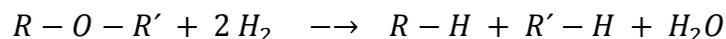
En México, los principales procesos de hidrotratamiento han sido la HDS, HDA y HDO. Los primeros dos, son debido a que la mayoría del petróleo que se extrae en el país tiene un alto contenido de azufre (cerca del 0.8% en peso en el crudo Olmeca y hasta un 3% en peso en el crudo Maya), por lo que su eliminación es muy importante para procesos posteriores [52].

Por otro lado, el uso de biocombustibles que sean más eficientes hace que la hidrodeshidrogenación sea una de las rutas con mayor proyección. Los biocombustibles de segunda generación pueden aportar a resolver la problemática actual para reducir emisiones totales de dióxido de carbono y como alternativa ante el agotamiento de combustibles fósiles. El oxígeno presente en el biocombustible le confiere propiedades no deseadas tales como corrosión en el motor debido al carácter corrosivo, una menor eficiencia energética, mayor viscosidad entre otros. La hidrodeshidrogenación puede ser la solución para obtener bioaceite de mejor calidad y más eficiente [3, 7].

### 2.5.1. Hidrodeshidrogenación

La hidrodeshidrogenación es uno de los procesos que recientemente ha atraído la atención de los investigadores, debido a que puede ser un método utilizado para eliminar oxígeno de los compuestos procedentes de la biomasa.

La reacción general para el proceso de HDO se puede esquematizar de la siguiente manera:



En la hidrodeseoxigenación, la remoción de oxígeno se produce por la saturación de enlaces dobles C=O, por ruptura de enlaces C-O y por formación de enlaces C-H. Sin embargo, dentro del proceso pueden producirse algunas otras reacciones como hidrogenación de aromáticos, isomerización entre otras.

A partir de la pirólisis rápida de la biomasa lignocelulósica se obtienen una amplia variedad de compuestos oxigenados donde predominan los alquilfenólicos. En la investigación sobre HDO se estudian moléculas modelo (Figura 14) como dibenzofurano, anisol, guayacol, fenol, entre otras para obtener información acerca del funcionamiento catalítico y para ayudar a comprender el mecanismo.

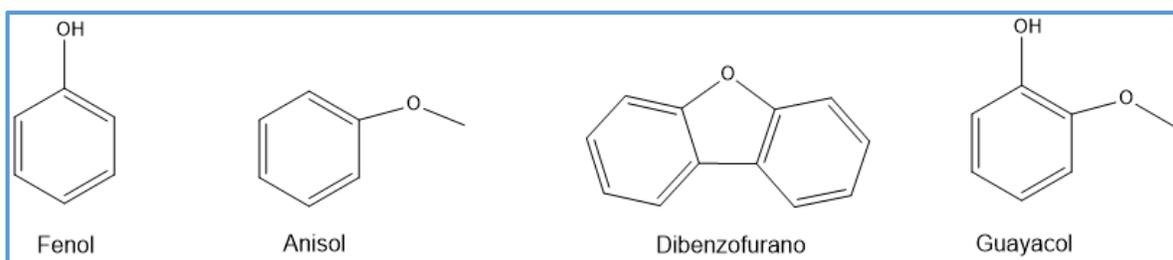


Figura 14. Moléculas modelo utilizadas para HDO.

La HDO de este tipo de moléculas sigue dos rutas principalmente (figura 15): en la primera ocurre la hidrogenación del anillo aromático y posteriormente la desoxigenación y la segunda ruta, donde ocurre la desoxigenación directa, es decir, la ruptura del enlace entre el carbono y el oxígeno vía hidrogenólisis.

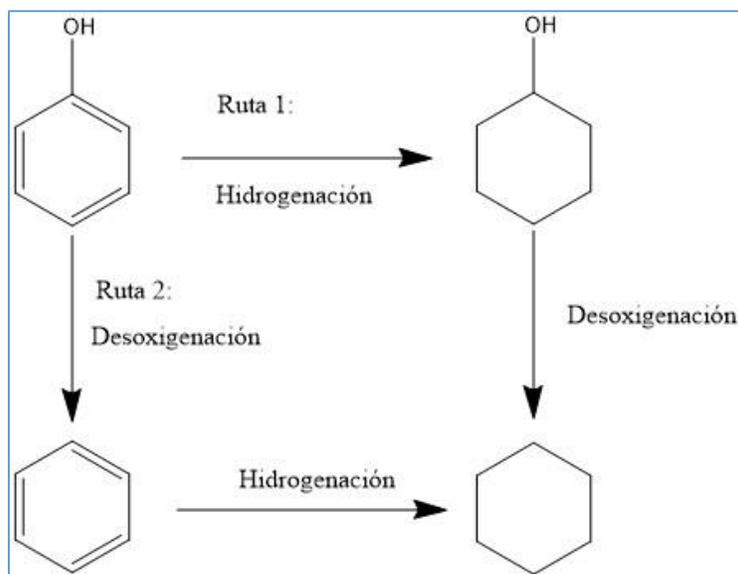


Figura 15. Principales rutas catalíticas en HDO.

### 2.6. Catalizadores utilizados en HDO

En las últimas décadas, se han estudiado diferentes catalizadores bajo diferentes condiciones para evaluar su desempeño en reacciones de hidrodeshidrogenación, utilizando como moléculas modelo anisol, fenol, furfural, guayacol, m-cresol y dibenzofurano [53-58]. De esta manera, se estudiaron las moléculas con diversos grupos funcionales que existen entre el carbono y el oxígeno tales como los alcoholes, éteres, cetonas, entre otros. En las reacciones estudiadas se observaron que los catalizadores de HDO requieren de dos tipos de sitios ácidos, el primero para la hidrogenación del anillo aromático que se atribuye a la naturaleza de la fase activa y el segundo para la desoxigenación de la molécula que se atribuye a la acidez del soporte.

Los primeros estudios de HDO se realizaron utilizando los catalizadores típicos para reacciones de HDS formados por sulfuros de níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno soportados en alúmina [59,60]. Yakovlev y colaboradores [59] compararon el desempeño de los catalizadores de CoMo sulfurados (típicos en HDS) con metales nobles como Pt, Ru, Rh soportados sobre carbono, así como catalizadores de metales no nobles como níquel y cobalto. En el trabajo se concluyó que los catalizadores clásicos de HDS no eran los mejores catalizadores para las reacciones de HDO,

debido a los inconvenientes asociados a estos catalizadores como la formación de coque, la baja tolerancia al agua y la contaminación de los productos deoxigenados por azufre. Los catalizadores de metales nobles eran buenos pero su uso a escala industrial estaría limitado por su alto costo mientras que los catalizadores de níquel parecían una buena alternativa [59].

Por su parte, Deepa y colaboradores [61] estudiaron el efecto de los soportes y utilizaron paladio y platino como fase activa, los cuales fueron probados en la reacción de HDO como catalizadores donde mostraron muy buenas propiedades para la remoción de oxígeno en las moléculas modelo, sobre todo cuando se encontraban soportados en materiales altamente ácidos como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En un trabajo extenso de hidrodeshidrogenación de fenol realizado por Mortensen y colaboradores [62], se evaluaron 23 catalizadores diferentes utilizando entre ellos: níquel, paladio, platino, rutenio, cobre, hierro, óxido de cobalto y óxido de molibdeno, los cuales se dispersaron en diferentes soportes como óxido de zirconio, óxido de vanadio, óxido de silicio, alumina y carbono. Se encontró que los catalizadores en forma de óxido, así como metales como hierro y cobalto eran malos catalizadores para la reacción de hidrodeshidrogenación de fenol, mientras que el níquel puede ser una alternativa prometedora y a bajo costo para la reacción. En el mismo trabajo, se encontró que el soporte era determinante para la actividad del catalizador. Se observó que el mejor soporte para la reacción era el óxido de zirconio, lo que se atribuyó a una interacción entre el soporte y la molécula modelo.

El níquel al igual que los metales nobles como platino y paladio cumple la función de hidrogenar la molécula modelo. Sin embargo, en la remoción de oxígeno se requieren sitios ácidos que se pueden conseguir dopando un soporte como SBA-15 con aluminio o zirconio [63]. En este sentido, Sakaranarayanan y colaboradores [64] sintetizaron un soporte de óxido de silicio con aluminio ( $\text{Al-SiO}_2$ ) y lo compararon con su análogo sin aluminio utilizando níquel y cobalto como fase activa. Concluyeron que la adición de aluminio al soporte mejoraba la selectividad del catalizador hacia el producto de interés (ciclohexano).

El soporte además de dispersar la fase activa puede tener propiedades que aumentan la actividad de un catalizador y modifican su selectividad. Los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 o alúmina, fueron altamente activos para la conversión de anisol a productos hidroxigenados como ciclohexano y n-hexano, mientras que soportes como óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), óxido de titanio y carbono presentaron selectividad únicamente a la remoción del oxígeno del anisol, siendo el benceno el producto principal [65].

La acidez del soporte SBA-15 puede aumentar mediante la adición de aluminio. Sustituir tetraetil ortosilicato por isopropóxido de aluminio genera una sustitución de aluminio por silicio en la nanoestructura confiriéndole una mayor cantidad de sitios ácidos [58].

Mortensen y colaboradores estudiaron el efecto del tamaño de partícula de níquel reducido en la hidroxigenación de fenol, utilizando un catalizador de níquel soportado en  $\text{SiO}_2$  [67]. Demostraron que tamaños de partículas grandes de níquel (mayor a 15nm) favorecían la hidrogenación del fenol al ciclohexanol, mientras que partículas pequeñas de níquel (menor a 10 nm) mejoraban la remoción de oxígeno obteniendo rendimientos de hasta el 40% de ciclohexano.

Otras propiedades como área superficial y/o tamaño de poro se pueden modificar mediante un cambio en la temperatura de síntesis del soporte provocando a su vez cambios en el espesor de pared de los soportes [66].

### 3. Hipótesis

El cambio de temperatura en la síntesis de los soportes SBA-15 puede modificar las propiedades texturales de los catalizadores de níquel soportados, alterando su desempeño en la reacción de hidrodeshidrogenación. Además, el uso de un precursor más voluminoso como el complejo de  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ , podría ayudar a mejorar la dispersión del níquel en los catalizadores. Ambos cambios en las propiedades texturales del soporte y en la dispersión de la fase activa (níquel reducido) pueden afectar el desempeño del catalizador (actividad y selectividad) en hidrodeshidrogenación.

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de las propiedades texturales de los soportes SBA-15 y MCM-41, sobre el desempeño de catalizadores de níquel en las reacciones de hidrogenación de anisol y dibenzofurano.

### 4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar una serie de soportes SBA-15 con diferentes propiedades texturales modificando la temperatura de maduración del gel durante la síntesis (60, 80, 100 y 120°C).
- Sintetizar catalizadores con una carga de 5% en peso de níquel soportados en materiales SBA-15 utilizando dos precursores de níquel;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  mediante la técnica de impregnación incipiente.
- Caracterizar los soportes y catalizadores mediante fisisorción de  $\text{N}_2$ , microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X de polvos (DRX), difracción de rayos X de ángulos bajos (DRXab), reducción a temperatura programada (TPR), desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (TPD- $\text{NH}_3$ ) y espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).
- Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados en las reacciones de hidrogenación de dos moléculas modelo (anisol y dibenzofurano).
- Comparar el desempeño de catalizadores soportados en SBA-15 con un catalizador soportado en MCM-41 preparado bajo las mismas condiciones (5% en peso de níquel, precursor  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ).
- Determinar el efecto de la temperatura de síntesis del soporte en sus propiedades texturales y su efecto en el desempeño de catalizadores de níquel en las reacciones de hidrogenación de las moléculas estudiadas.

### 5. Desarrollo experimental

#### 5.1. Síntesis de soportes y catalizadores

Se sintetizaron seis catalizadores, cuatro de ellos soportados en SBA-15 preparado modificando la temperatura de la síntesis, un quinto catalizador utilizando un precursor de níquel diferente y un sexto catalizador utilizando MCM-41 como soporte.

##### 5.1.1. Síntesis de SBA-15

El soporte SBA-15 fue sintetizado por el método descrito por Zhao y colaboradores [48]. Se disolvieron 4 g del copolímero de tres bloques Pluronic P123 (Aldrich, PM 5800 g/mol) en 30 mL de agua. Se adicionaron 120 mL de una solución de ácido clorhídrico 2 M en fracciones de 30 mL cada 10 minutos con agitación vigorosa. La agitación se mantuvo hasta la disolución total del tensoactivo.

La solución fue transferida a un vaso de teflón dentro del autoclave. Se ajustó la temperatura a 35 °C y se agitó vigorosamente a 260 rpm. Una vez alcanzada la temperatura se adicionó gota a gota 8.5 g de tetraetil ortosilicato (Sigma Aldrich 98%, PM 208.33 g/mol), el precursor de sílice, durante media hora. Al final de la adición se dejó en agitación constante por 20 horas a 35°C. Una vez transcurridas las 20 horas, se retiró el agitador magnético y se cerró la autoclave para aumentar la temperatura.

Se sintetizaron cuatro soportes a diferentes temperaturas de maduración para modificar sus propiedades texturales. El primero fue sintetizado a 60°C, utilizando la nomenclatura de SBA60, el segundo a 80°C (SBA80), el tercero a 100°C (SBA100) y por último el cuarto a 120°C (SBA120), todos por 24 horas. Se sintetizó una mayor cantidad del soporte SBA100, para realizar una prueba con dos diferentes precursores de níquel. Al terminar las 24 horas, se filtró el sólido obtenido. Se lavó con 400 mL de agua desionizada y se dejó secar por 4 horas. Una vez seco, el soporte se calcinó para eliminar el surfactante utilizando dos rampas de calentamiento; la primera rampa de calentamiento de 0.8°C/min hasta 300°C por 30 minutos y la segunda de 0.8°C hasta 550°C por 6 horas.

### 5.1.2. Síntesis de MCM-41

El soporte MCM-41 fue sintetizado por el método descrito por Méndez y colaboradores [68]. El dióxido de silicio fumante (Sigma Aldrich, SiO<sub>2</sub>) se disolvió en una disolución de hidróxido de sodio (Reactivo Química Meyer, NaOH 97%) (solución 1) con agitación constante a 60°C.

Simultáneamente, se preparó una solución que consistió en 0.2 mol de hidróxido de tetraetilamonio (Sigma Aldrich, TEA) y 0.25 mol de bromuro de hexadecilmetrilamonio (Sigma Aldrich, STAB 98%) en 70 mL de agua con agitación hasta disolución completa (solución 2).

La solución 1, se añadió lentamente a la solución 2 con agitación constante a 60°C. Después se ajustó el pH a 9 con ácido sulfúrico diluido.

La mezcla se mantuvo en agitación constante por 2 horas y se dejó madurar durante 24 horas a 104°C.

EL gel obtenido se filtró y lavó con agua, obteniendo un sólido que se pulverizó y calcinó a 550°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

### 5.2. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron sintetizados utilizando el método de impregnación incipiente. Para realizar la impregnación del metal en el soporte primero fue necesario medir el volumen de impregnación, para conocer el volumen que debe contener la carga del metal que se desea. Para ello, se pesó un poco más de un gramo de soporte y se dejó secar a 100°C por 6 horas, posteriormente se pesó un gramo exacto de soporte seco.

Se adicionó agua desionizada gota a gota sobre el soporte y se mezcló hasta observar que el volumen adicionado empieza a cambiar el aspecto del soporte (mojar) lo que indica que los poros del soporte están llenos.

Con el volumen de impregnación se hicieron los cálculos para adicionar 5% en peso de níquel al soporte (Anexo 1).

## Desarrollo experimental

En la primera parte del proyecto se evaluó la diferencia entre los precursores de níquel. Se impregnó el soporte SBA100 con una carga de 5% en peso de níquel utilizando como precursores nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) y el complejo de  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ . Los catalizadores fueron nombrados N5SNI y N5S100, respectivamente, se caracterizaron y evaluaron en las reacciones de hidrodesoxigenación de anisol y dibenzofurano.

En la segunda parte del proyecto se sintetizaron los catalizadores soportados con una carga de 5% en peso de níquel (tabla 4) utilizando como precursor el complejo de níquel con EDTA (figura 16) en un pH básico (9).

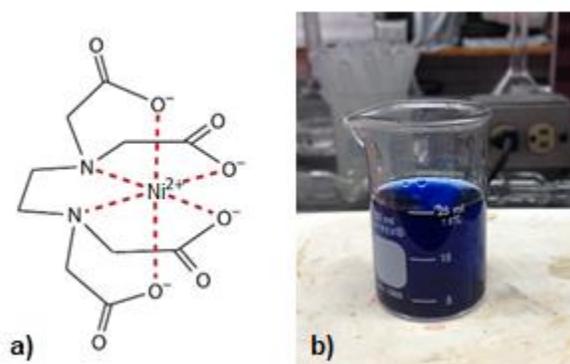


Figura 16. Complejo  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ : a) Estructura, b) En disolución

Una vez preparados los catalizadores se dejaron reposar 24 horas a temperatura ambiente, se dejaron secar por 24 horas a  $100^\circ\text{C}$  y se calcinaron a  $550^\circ\text{C}$  por dos horas.

Tabla 4. Soportes utilizados y nomenclatura de los catalizadores.

Muestra	Soporte	Catalizador
SBA-15 sintetizado a $60^\circ\text{C}$	SBA60	N5S60
SBA-15 sintetizado a $80^\circ\text{C}$	SBA80	N5S80
SBA-15 sintetizado a $100^\circ\text{C}$	SBA100	N5S100
SBA-15 sintetizado a $120^\circ\text{C}$	SBA120	N5S120
MCM-41 sintetizado por tratamiento hidrotérmico	MCM41	N5M41

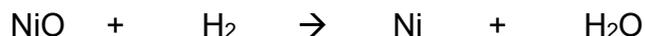
### 5.3. Activación del catalizador

Para llevar a cabo la reacción catalítica los catalizadores fueron activados previamente. La activación consistió en la reducción de la fase activa, pasando de óxido de níquel a níquel metálico. Para la activación, se pesaron 0.12 g de catalizador calcinado y se colocaron en un reactor tipo U de vidrio con un plato poroso (Figura 17). Sobre el reactor se pasó un flujo continuo de una mezcla de H<sub>2</sub>:Ar (70:30), durante 4 horas a 400°C con un flujo de 35 mL/min.



Figura 17. Reducción del catalizador en reactor tipo U.

El catalizador reducido se dejó en N<sub>2</sub> hasta su uso en la reacción catalítica con el fin de evitar la oxidación del mismo. La ecuación que describe la reducción de la fase activa es la siguiente:



La reducción del óxido de níquel a níquel metálico permite que la reacción de hidrodeshidrogenación se lleve a cabo, debido a que el níquel metálico es la fase activa del catalizador.

### 5.4. Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar el desempeño de los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo dos reacciones:

La primera fue la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol. Para evaluar la actividad catalítica en este caso se preparó una solución al 5% en peso de anisol (Sigma

## Desarrollo experimental

Aldrich, 99%, PM 108.14 g/mol) en hexadecano (Sigma Aldrich, 99%, PM 226.44 g/mol). De esa solución, se tomaron 50 mL y se colocaron en el reactor de acero inoxidable junto con 0.1g de catalizador reducido. Las condiciones de reacción fueron: 280°C, una carga inicial de 33 bar de H<sub>2</sub>, 500 rpm, 6 horas, monitoreando el estado de la reacción mediante cromatografía de gases, tomando cuatro alícuotas cada 15 minutos, después dos cada media hora y por último cuatro cada hora. La figura 18 muestra el mecanismo de la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol.

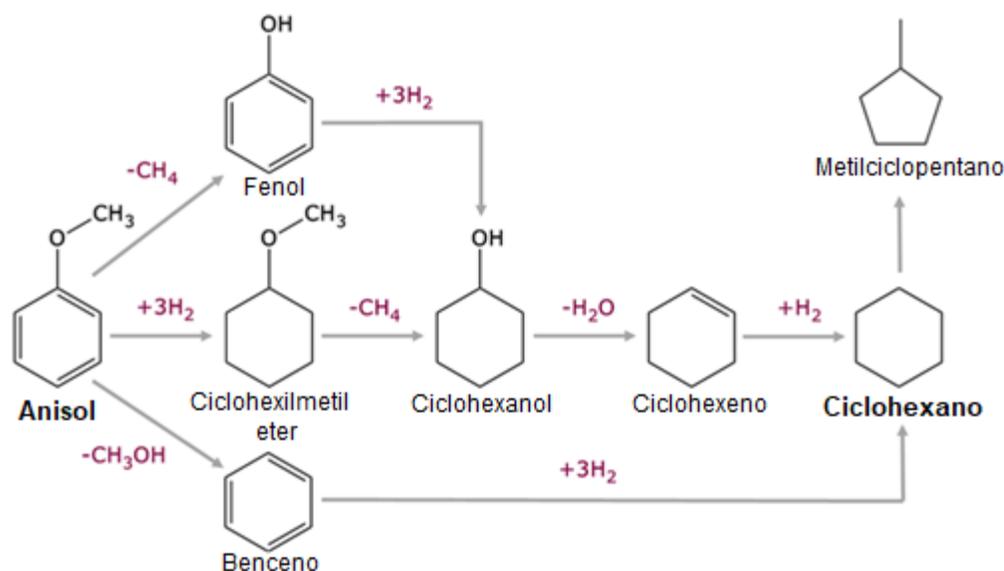


Figura 18. Mecanismo de hidrodeshidrogenación de anisol [69].

Para la reacción de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano se utilizó una solución al 4% en peso de dibenzofurano (Aldrich, 98%, PM 168.19 g/mol) en hexadecano (Sigma Aldrich, 99%, PM 226.44 g/mol). De manera análoga a la reacción de anisol, se utilizaron 50 mL de solución con 0.1 g de catalizador reducido. Las condiciones de reacción fueron: 260°C, una carga inicial de 33 bar de H<sub>2</sub>, 500 rpm, 6 horas, monitoreando el estado de la reacción mediante cromatografía de gases, tomando cuatro alícuotas cada 15 minutos, después dos cada media hora y por último cuatro cada hora. La figura 19 muestra el mecanismo de hidrodeshidrogenación de dibenzofurano.

## Desarrollo experimental

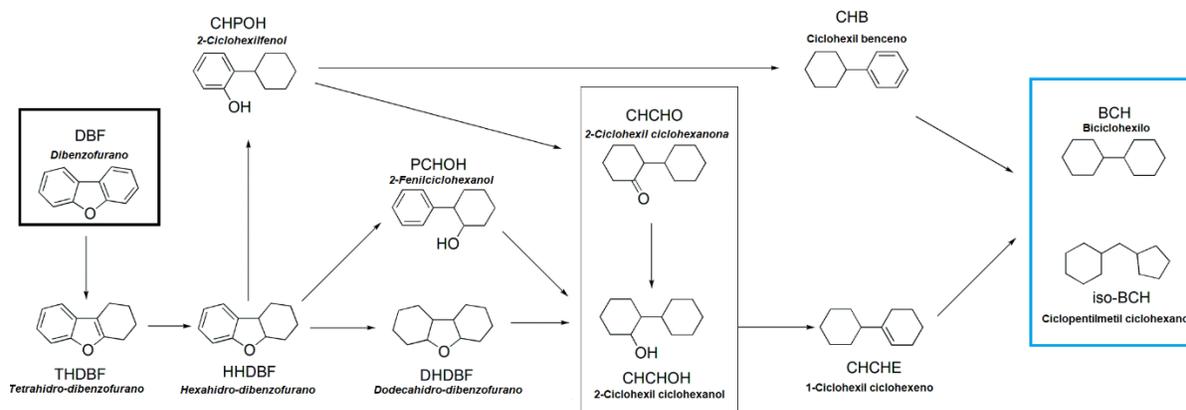


Figura 19. Mecanismo de reacción para la reacción de hidrogenación de dibenzofurano [58].

El cromatógrafo de gases utilizado para seguir el curso de la reacción fue de la marca Agilent modelo 6890GC con inyección automática, detector FID y una columna capilar HP-1 de 50 metros de longitud (Figura 20). Para detectar los intermedios de reacción, se utilizó un espectrómetro de masas marca Agilent modelo 5975C con detector de triple eje acoplado a un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 7890A con inyección automática.



Figura 20. Cromatógrafo de gases utilizado para el seguimiento de las reacciones

### 5.5. Técnicas de caracterización

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X de polvos (DRX), difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX ab), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), reducción a temperatura programada (TPR), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) y quimisorción de O<sub>2</sub>.

#### 5.5.1. Fisisorción de nitrógeno

En catálisis heterogénea, las reacciones se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Por ese motivo, una de las propiedades más importantes de los catalizadores heterogéneos es el área superficial. Los sólidos porosos son muy comunes en catálisis heterogénea, ayudan a mejorar la dispersión de la fase activa lo que implica una mayor actividad. Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño (tabla 5).

Tabla 5. Clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño [70].

Clasificación	Tamaño de poro
Microporo	Menor a 2 nm
Mesoporo	Entre 2 nm – 50 nm
Macroporo	Mayor a 50 nm

Una de las técnicas más útiles para determinar el área superficial y otras propiedades texturales de un material poroso es la fisisorción de un gas inerte en la superficie del material.

Las moléculas de gas inerte (N<sub>2</sub> o Ar) son fisisorbidas por el material y con ello se puede obtener una monocapa. El gas entra en contacto con el catalizador y las moléculas de gas son fisisorbidas por interacciones del tipo Van der Waals, que son interacciones de largo alcance, pero débiles.

La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la energía de un enlace químico, por lo tanto, la reversibilidad del proceso se obtiene con un cambio en la temperatura o a vacío, de forma que se disminuya la presión.

## Desarrollo experimental

Las isotermas de adsorción física se pueden agrupar en seis tipos según la IUPAC (Figura 21).

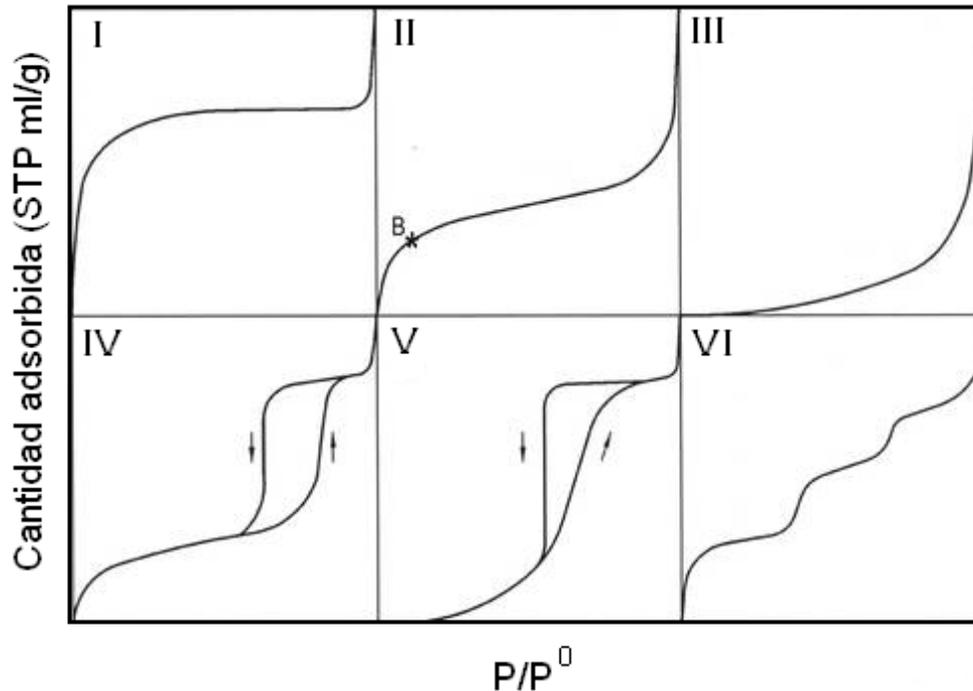


Figura 21. Clasificación de isotermas según IUPAC [70].

Las principales características se enuncian a continuación:

- Isoterma tipo I: Corresponde a sólidos microporosos.
- Isoterma tipo II: El adsorbato cubre al adsorbente hasta la formación de la monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas.
- Isoterma tipo III: Se presenta en materiales macroporosos o no porosos. Ocurre cuando existe poca afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.
- Isoterma tipo IV: Corresponde a materiales mesoporosos. Al igual que la isoterma tipo II, la parte inicial se atribuye a la formación de la monocapa. Presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar.
- Isoterma tipo V: Se presenta en materiales mesoporosos presentando un ciclo de histéresis. Se da cuando existe poca afinidad entre adsorbente y adsorbato.
- Isoterma tipo VI: Representa la adsorción en multicapas por etapas en una superficie no porosa uniforme. Cada escalón representa una capa adsorbida.

## Desarrollo experimental

Por otro lado, los sólidos mesoporosos presentan un ciclo de histéresis. Esto ocurre porque la desorción del adsorbato dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar en el llenado. De acuerdo a la clasificación de IUPAC (Figura 22), existen cuatro tipos de histéresis:

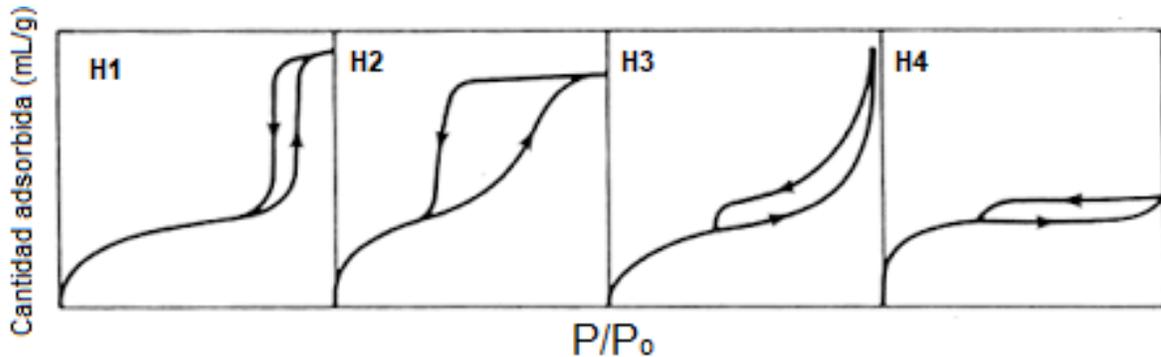
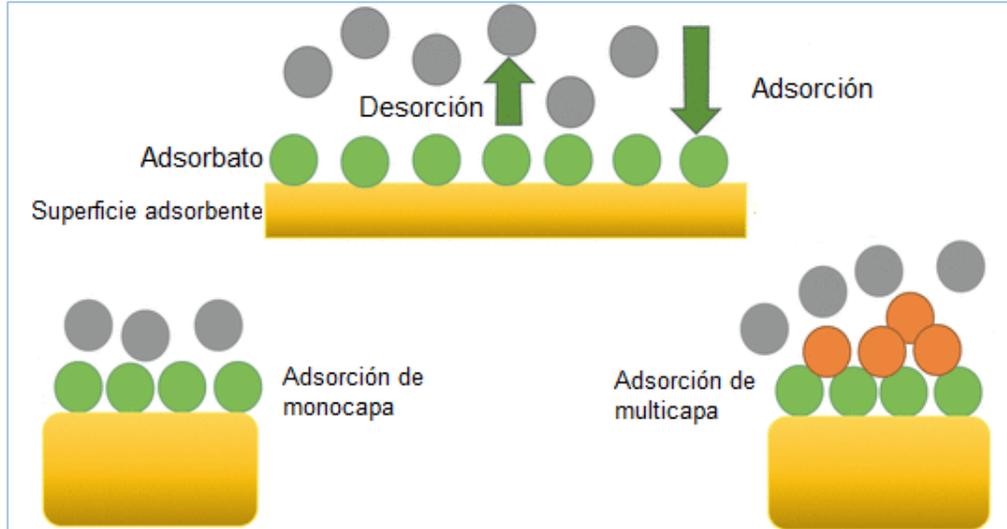


Figura 22. Tipos de Histéresis aceptadas por la IUPAC [70].

- Tipo H1: Asociada con adsorbentes que presentan poros cilíndricos o cerrados, o aglomerados de partículas esféricas de tamaños uniformes.
- Tipo H2: Asociado con adsorbentes que presentan poros con forma de botella de tinta o estructuras más complicadas
- Tipo H3: Asociado con adsorbentes que presentan poros en forma de hendidura formada a partir de agregados de partículas similares a placas.
- Tipo H4: Asociado con adsorbentes que presentan poros en forma de hendidura con tamaños estrechos.

Las isothermas de adsorción física tipo II y tipo IV se ajustan con frecuencia al método BET, propuesta por Brunauer, Emmett y Teller en 1938. El modelo se basa en que la primera capa de gas adsorbida sobre el sólido se sostiene firmemente por medio de fuerzas de Van der Waals, pero la segunda capa y las capas sucesivas se mantienen por medio de las mismas fuerzas que están presentes en el líquido condensado (Figura 23) [71].



*Figura 23. Procesos de adsorción de monocapa y multicapa.*

La ecuación (1) que describe el comportamiento de las isothermas tipo BET es la siguiente:

$$\frac{P}{V_*(P^0-P)} = \frac{1}{C*V_m} + \frac{(C-1)*P}{V_m*C*P^0} \quad (1)$$

Donde:

- P = Presión del gas en equilibrio con capas adsorbidas
- P<sup>0</sup> = Presión de saturación
- V = Volumen del gas adsorbido
- V<sub>m</sub> = Volumen de la monocapa
- C = Constante BET; C=K<sub>1</sub>/K
- K<sub>1</sub> = Constante de equilibrio de la formación de la monocapa
- K = Constante de equilibrio de licuefacción del gas adsorbido

La ecuación se ajusta a un modelo lineal de la forma y=mx+b. Al graficar  $\frac{P}{V_*(P^0-P)}$  (y) en función de P/ P<sup>0</sup>, tenemos que:

$$m = \frac{C-1}{V_m*C} \quad b = \frac{1}{C*V_m} \quad (2)$$

## Desarrollo experimental

---

Ecuaciones que son útiles para conocer el volumen de la monocapa. El valor obtenido, se utiliza para calcular el área específica del sólido ( $S_{BET}$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m * N_A * \sigma}{V} \quad (3)$$

Donde:

- $V_m$  = Volumen de la monocapa
- $N_A$  = Numero de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol)
- $\sigma$  = Área ocupada en la superficie por la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molécula).
- $V$  = Volumen molar del gas

Por otro lado, se determinó la distribución de poros utilizando el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (Metodo BJH) propuesto en 1951. Está asociado a la ecuación de Kelvin y al fenómeno de condensación capilar. El método contempla que en la región de 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, asumiendo que los poros tienen forma cilíndrica y que el radio del capilar es igual al de la ecuación de Kelvin [72]

Los cálculos del tamaño de mesoporo generalmente se realizan con la ecuación de Kelvin modificada de la siguiente forma.

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\sigma * v} \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (4)$$

Donde:

- $r_1$  y  $r_2$  son los radios principales de curvatura del menisco líquido en el poro
- $R$  es la constante universal de los gases
- $T$  es la temperatura
- $P$  es la presión a la que se llena el poro
- $P^0$  es la presión de saturación
- $\sigma$  es la tensión superficial del adsorbato
- $v$  es el volumen molar

## Desarrollo experimental

Para obtener el radio o el diámetro del poro mediante este modelo, es necesario considerar que la curvatura del menisco está directamente relacionada con el diámetro del poro y que en general la forma del poro es cilíndrica. Considerando que  $r_1$  y  $r_2$  son iguales se puede reemplazar  $(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$  por  $\frac{2}{r_k}$  (siendo  $r_k$  el radio de Kelvin) y al reorganizarlo en la ec. 4 se obtiene que:

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot v \cdot \cos(\alpha)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad (5)$$

Siendo  $\alpha$  el ángulo de mojado del líquido con la pared del poro.

Por último, se realiza una corrección debida al grosor de una capa ya adsorbida en las paredes del poro (Figura 24):

$$r_p = r_k + t \quad (6)$$

Donde  $r_p$  es el radio del poro mientras que  $t$  es el espesor de la monocapa.

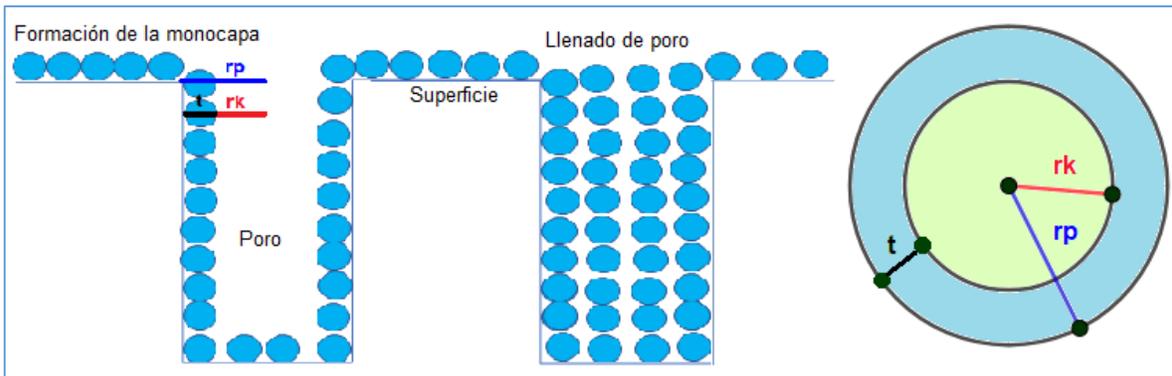


Figura 24. Adsorción de nitrógeno en los poros:  $r_p$ ) radio del poro,  $r_k$ ) radio de Kelvin,  $t$ ) espesor de la monocapa.

Para calcular el espesor de la monocapa “ $t$ ”, en el fenómeno de adsorción de nitrógeno se utiliza la ecuación de Halsey

$$t \text{ (Å)} = 3.54 \left( \frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right)^{1/3} \quad (7)$$

### 5.5.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X es un método utilizado para caracterizar las fases cristalinas de sólidos. En este caso se utilizó para determinar las fases cristalinas de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores.

La difracción de radiación electromagnética ocurre cuando un haz de rayos X es dispersado por un objeto que contiene puntos esparcidos regularmente. Esta difracción se debe a la interferencia constructiva entre dos ondas que pasan al mismo tiempo a través de la misma región de espacio, esta onda combinada aumenta su intensidad [73].

En un sólido cristalino, pueden identificarse diversos planos debido a la interacción entre los rayos X con los electrones de los átomos de la estructura ordenada.

El principio utilizado en esta técnica es la ley de Bragg. Dicha ley es consecuencia de la periodicidad de la red de átomos y se basa en la interacción entre los electrones de átomos en la estructura cristalina con rayos X. Como los sólidos cristalinos tienen átomos dispuestos de un modo sistemático, se puede considerar que forman una serie de planos, separados por distancias finitas. Una interferencia constructiva ocurre cuando la distancia adicional que viaja un segundo rayo (A) coincide con un número entero de las longitudes de onda de la radiación (Figura 25).

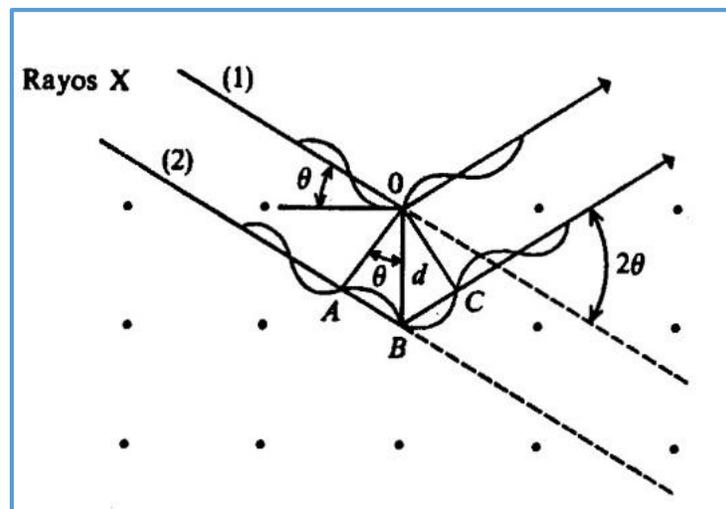


Figura 25. Difracción de rayos X en los planos de un cristal.

## Desarrollo experimental

---

Cuando ocurre una interferencia constructiva se puede establecer la siguiente relación:

$$n\lambda = AB + BC \quad (8)$$

Y podemos observar que  $AB=BC=d \sin \theta$ , donde  $d$  es la distancia entre los planos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia, por lo que puede reescribirse como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

El ancho de las señales obtenidas puede dar indicios del tamaño de los cristales, debido a que la interferencia constructiva aumenta con la periodicidad de la red cristalina. El tamaño de cristal se puede determinar mediante la ecuación de Scherrer [74]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

Donde:

- $D$  es el tamaño promedio del cristal
- $K$  es un factor adimensional de valor 0.9
- $\lambda$  es la longitud de rayos X incidentes (1.54 Å)
- $\beta$  es un parámetro que representa el ensanchamiento de la señal de difracción, calculado de la ecuación:  $\beta = B - b$ ; donde  $B$  es el ancho de pico a la altura media y  $b$  es un factor de corrección (0.12)
- $\theta$  es el ángulo de radiación de rayos X con respecto al plano de la muestra.

Para el análisis de DRX de las muestras se utilizó el equipo SIEMENS D 5000 a 35 KV y 30 mA con una rejilla de detector de 0.1 mm. Se realizó el barrido en un intervalo de  $3^\circ$  a  $80^\circ$  en la escala de  $2\theta$ . La velocidad del barrido fue de  $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

### 5.5.3. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRXab)

La difracción de rayos X de ángulos bajos es utilizada para conocer si existe el ordenamiento en la estructura porosa del soporte, así como para analizar si este ordenamiento se conserva en el catalizador.

## Desarrollo experimental

---

El funcionamiento del equipo es similar al equipo de difracción de rayos X de polvos, la diferencia es que al solo irradiar el haz de rayos X en ángulos pequeños para observar un ordenamiento de poro y no de estructuras cristalinas como en DRX de polvos [75].

En un arreglo cristalino hexagonal, existe una correspondencia entre los planos (100), (110) y (200). Para un arreglo hexagonal se cumple la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

Donde:

- (h,k,l) es la notación empleada para los índices de Miller en los ejes x, y, z.
- (a, c) corresponden a los valores de parámetros de celda
- (d) es la distancia interplanar.

En 1999 se desarrolló un método [76] para conocer el espesor de pared de la nanoestructura de MCM-41 y otros soportes. Se basa en el parámetro de celda ( $\alpha$ ) obtenido con la distancia interplanar del plano (100)  $d_{100}$ . Sustituyendo los valores (h,k,l) de la ec. 10 se simplifica a la siguiente:

$$\alpha = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

El parámetro de celda es igual a la distancia que existe entre los centros de dos mesoporos contiguos. De esa manera se puede establecer la siguiente relación:

$$\sigma = \alpha - Dp \quad (13)$$

Donde:

- $\sigma$  es el espesor de pared del poro
- $Dp$  es el diámetro del poro (obtenido de la isoterma de adsorción mediante la técnica de fisorción de  $N_2$ ).

Los patrones de difracción de ángulos bajos fueron obtenidos en un equipo Bruker D8 Advance a 40 kV y 30 mA y un barrido de  $0.5^\circ$  a  $10^\circ$  en la escala  $2\theta$ , con una rejilla de divergencia de  $0.05^\circ$ .

### 5.5.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS UV-Vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica utilizada para conocer la coordinación y el estado de aglomeración de las especies metálicas presentes en los catalizadores. También se puede calcular la energía de banda prohibida para obtener la información de la dispersión de las especies metálicas semiconductoras.

Cuando un haz de luz incide en un sólido no homogéneo, la radiación se refleja en la superficie en varias direcciones. La técnica se basa en el cambio de energía de las moléculas. Al incidir energía, se pueden promover los electrones a otro orbital de mayor energía, como los metales de transición que tienen un orbital “d” parcialmente lleno. Las transiciones electrónicas que pueden ocurrir son del orbital de un ligante al orbital de un metal o viceversa. Lo más común es lo primero y sus espectros pueden observarse en el intervalo UV-vis cercano [77].

La reflectancia difusa es explicada por la teoría de Kubelka-Munk. La teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre al mismo tiempo un proceso de absorción y dispersión, de tal manera que la radiación reflejada se puede describir en función de la constante de absorción “k” y la dispersión “s”. La función de Kubelka-Munk se presenta a continuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (14)$$

Siendo R la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación reflejada.

Es posible medir la energía de borde de absorción que está relacionado con la dispersión del óxido metálico semiconductor. La energía de borde se puede obtener extrapolando la señal obtenida en la longitud de onda y convirtiéndola en energía.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (15)$$

Los espectros de reflectancia difusa fueron obtenidos mediante el uso de un espectrómetro Cary 100 Conc. UV-Vis marca Varian tomando como referencia una pastilla de politetrafluoroetileno.

### 5.5.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Es una técnica de caracterización utilizada para obtener el perfil de reducción de las especies metálicas presentes en una muestra. En este trabajo, se utilizó para conocer el grado de reducibilidad de las especies de óxido de níquel presentes en el catalizador, así como la temperatura a la que se reducen dichas especies.

La técnica consiste en someter al catalizador en su estado oxidado, a un incremento programado de temperatura en atmosfera de una mezcla de gases (generalmente hidrógeno diluido en argón) para reducir las especies oxidadas [78].

El óxido de níquel presente en las muestras se reduce en una sola etapa:



Las muestras que se analizaron por esta técnica se pretrataron para eliminar la humedad o cualquier residuo de la superficie del catalizador. Para ello, se calcinó a 400°C por dos horas con una rampa de 10°C/min, una vez realizado el tratamiento se colocaron 0.05g de la muestra en un reactor en U de cuarzo. La reducción de la muestra se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una rampa de 10°C/min y con un flujo de hidrogeno en argón (al 10%, 50 mL/min).

Con los resultados obtenidos se calculó el grado de reducción de las especies metálicas. Para ello, se determinó el consumo de hidrógeno de la muestra y se comparó con el consumo teórico mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{V_{\text{H}_2 \text{ consumido}}}{V_{\text{H}_2 \text{ teórico}}} \quad (16)$$

Donde  $\alpha$  es el grado de reducción del catalizador (valor menor a 1).

Por otro lado, la técnica nos proporcionó información acerca de la temperatura de reducción de las especies oxidadas del níquel de los catalizadores sintetizados.

El equipo utilizado para esta técnica fue un AutoChem II 2920 de la marca Meritics equipado con un detector de conductividad térmica.

### 5.5.6. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Es una técnica de caracterización utilizada para caracterizar los sitios ácidos presentes en una muestra. Los sitios ácidos de los catalizadores son importantes porque ayudan a mejorar la actividad catalítica y selectividad en HDO.

La técnica consiste en saturar la superficie con amoníaco gaseoso y por medio de aumento de la temperatura estimar la cantidad de amoníaco desorbido de sitios ácidos en el catalizador. El número de moléculas desorbidas es igual al número de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis presentes el catalizador. Las moléculas que se desorben a menor temperatura, corresponden a sitios ácidos débiles (entre 100-200°C), las moléculas desorbidas entre 200 y 400°C corresponden a sitios ácidos de fuerza media y los que se desorben entre 400 y 500°C corresponden a sitios ácidos fuertes.

Al igual que en TPR las muestras fueron pretratadas a 400°C por dos horas con una rampa de 10°C/min, una vez realizado el tratamiento se colocaron 0.05g de la muestra en un reactor en U de cuarzo. La adsorción de NH<sub>3</sub> se realizó a 120°C, utilizando una mezcla de NH<sub>3</sub>:He (10:90 %mol, 20mL/min) por 30 minutos. La desorción se llevó a cabo desde 120°C hasta 500°C con una rampa de 10°C/min.

Se evaluaron los sitios ácidos obtenidos por gramo de catalizador.

El equipo utilizado para esta técnica fue un AutoChem II 2920 de la marca Micromeritics equipado con un detector de conductividad térmica.

### 5.5.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización muy importante para catalizadores heterogéneos. La técnica da información semicuantitativa de la composición de los catalizadores.

El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en un haz de electrones procedente de un filamento, el cual es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra [79]. El haz primario de electrones elimina electrones de la superficie externa de la muestra produciendo señales de los

electrones retrodispersados y secundarios, los cuales son emitidos en forma secundaria y son transmitidos hasta un colector. Luego, son amplificados y utilizados en forma de imagen [80]. El hecho de que el haz electrónico que barre la superficie de la muestra esté sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que barre la pantalla, hace que exista una correspondencia punto a punto entre la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos [79].

Otra parte fundamental de esta técnica es el análisis elemental, que permite conocer la concentración de cada uno de los elementos presentes en el catalizador. Para ello, se realizó la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX), que se basa en la interacción entre los rayos X con la muestra. El principio fundamental que utiliza es que cada elemento tiene una estructura atómica única, por lo tanto, un conjunto único de picos en el espectro de emisión electromagnético [81].

Las imágenes de SEM de los catalizadores fueron obtenidas mediante el microscopio JEOL 5900 LV mientras que el análisis químico EDX mediante el equipo OXFORD ISIS.

### **5.5.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización muy importante, permite ver la morfología de los catalizadores y da una idea de la distribución de la fase activa en el soporte.

El funcionamiento de esta técnica es mediante el uso de un haz de electrones de alto voltaje con el fin de crear una imagen ampliada de la muestra. Se utiliza un filamento de tungsteno como fuente de emisión conectado a una fuente de alto voltaje. El haz de electrones puede ser manipulado permitiendo la focalización y su posterior localización sobre la muestra [82].

En microscopía electrónica de transmisión se utiliza el término HR (high resolution o alta resolución en español), de manera que se obtienen imágenes que permiten observar estructuras con resolución de Angstroms [83].

En este caso, TEM se utilizó para conocer la morfología de la superficie, así como el conteo de partículas de fase activa (níquel) dentro del soporte, algo que no se

puede hacer con SEM. La microscopía de transmisión permite el estudio de la nanoestructura al penetrar una ligera capa de muestra, mientras que la microscopía de barrido solo permite conocer la morfología superficial [84].

Las imágenes de TEM fueron obtenidas mediante el empleo del microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 1.9 Å.

### 5.5.9. Quimisorción de oxígeno

La quimisorción de oxígeno es una técnica utilizada para conocer la dispersión de la fase activa (metal reducido en este caso) dentro del catalizador.

La prueba de quimisorción de oxígeno requiere de un pretratamiento de las muestras que consiste en la reducción a 400 °C por 2 horas utilizando un flujo de 60 mL/min de una mezcla 50% hidrógeno balance argón, una purga durante 30 minutos con un flujo de argón (30 mL/min) a 400 °C y posterior enfriamiento a 25 °C manteniendo el flujo de argón. Se utilizaron 0.100 g de muestra.

La quimisorción se realizó a 25 °C mediante pulsos de una mezcla de 5% O<sub>2</sub>/balance argón. La cuantificación del O<sub>2</sub> adsorbido químicamente por la muestra se realiza mediante espectrometría de masas siguiendo la señal del O<sub>2</sub> ( $m/z= 32$ ). El número de pulsos inyectados depende de la cantidad de O<sub>2</sub> adsorbido, cuando ya no se observa adsorción (consumo de O<sub>2</sub>) se suspende la inyección de pulsos.

Los experimentos de quimisorción de O<sub>2</sub> se realizaron en un sistema de reacción que constó 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. El sistema fue acoplado a un espectrómetro de masas HPR-20 de HIDEN Analytical. La quimisorción fue realizada en el Instituto de Física por el doctor Antonio Gómez Cortes.

## 6. Resultados

### 6.1. Comparación entre precursores de níquel

Se realizó la evaluación catalítica de dos catalizadores preparados utilizando diferentes precursores de níquel con el fin de conocer cuál de ellos lleva a un mejor rendimiento catalítico. El primero de ellos fue sintetizado utilizando como precursor el nitrato de níquel por el método de impregnación incipiente y el segundo utilizando un complejo de níquel y EDTA preparado a un pH=9.

Los catalizadores se nombraron N5SNI para el compuesto con nitrato de níquel y N5S100 para el complejo  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ . Se realizaron algunas pruebas de caracterización de los catalizadores y se evaluó su desempeño en las reacciones de hidrodesoxigenación utilizando anisol y dibenzofurano como moléculas de estudio. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

#### 6.1.1. Fisisorción de nitrógeno

Se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 sintetizado a  $100^\circ\text{C}$  y los catalizadores de níquel sintetizados con diferentes precursores. En la Figura 26 se presentan las isotermas correspondientes al soporte, al catalizador de níquel EDTA (N5S100) y al catalizador preparado con un precursor de nitrato de níquel (N5SNI).

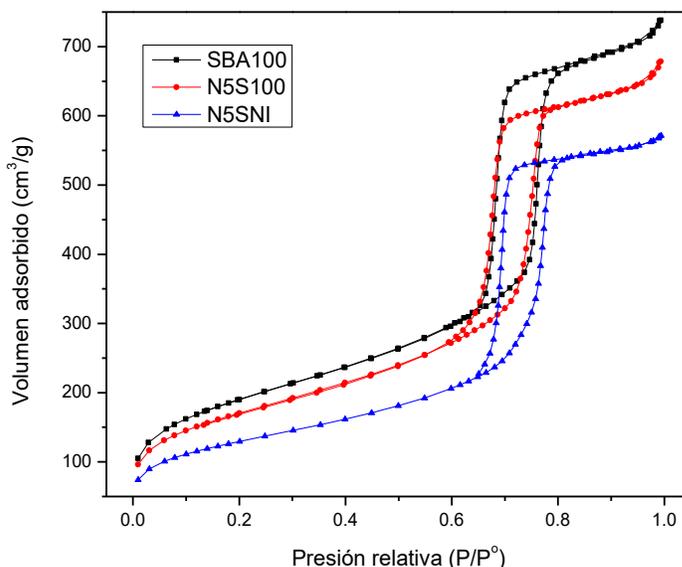


Figura 26. Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del soporte SBA-15 y sus catalizadores.

Se observó que la adición de níquel al soporte no modificó significativamente la estructura de la isoterma, se sigue conservando una isoterma tipo IV correspondiente a un material mesoporoso y con un ciclo de histéresis H1 característico de materiales con poros cilíndricos uniformes que corresponde a la estructura del soporte SBA-15.

Las propiedades texturales de los catalizadores se pueden observar en la Tabla 6, donde un factor interesante a considerar es la disminución del área superficial con la adición de níquel. Se puede observar que el catalizador sintetizado con EDTA presentó una mayor modificación de propiedades texturales con respecto al soporte que el catalizador preparado con nitrato de níquel, una disminución importante del área superficial, así como, la disminución del volumen de poro, pero un aumento en el diámetro de poro de adsorción y desorción.

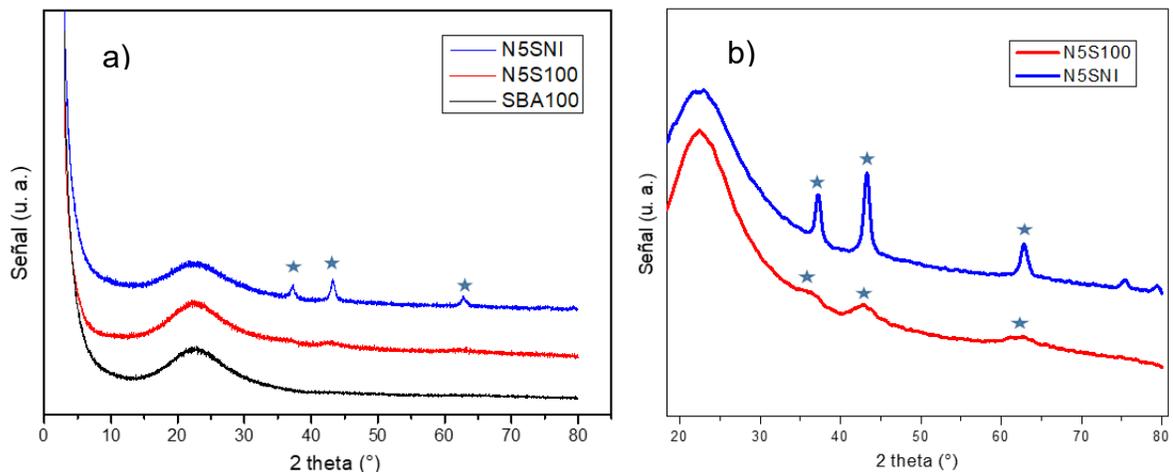
Tabla 6. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (m <sup>2</sup> /g)	Dads (nm)	Ddes (nm)
SBA100	665	1.14	8.8	6.6
N5S100	452	0.88	9.2	6.7
N5SNI	599	1.03	8.5	6.5

Por su parte, el catalizador N5S100 presentó valores muy similares al soporte en volumen y diámetro de poro. Sin embargo, también presentó una disminución en el área superficial.

### 6.1.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 27, se presentan los patrones de difracción de los catalizadores y el soporte SBA100. En la Figura 27a se puede observar que el comportamiento es muy similar entre el soporte y los catalizadores. El soporte presenta una señal ancha cercana a los  $23^\circ 2\theta$  que se mantiene en los catalizadores. Esta señal se atribuye a la sílice amorfa del soporte SBA-15 [48]. Sin embargo, en el catalizador N5SNI se observan adicionalmente unas señales asociadas a la fase cristalina de óxido de níquel (NiO) de la tarjeta JCPDS 01-071-1179.



★ Fase cristalina de óxido de níquel tarjeta JCPDS 01-071-1179

Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de polvos: a) Soporte y catalizadores, b) Comparación de catalizadores.

La Figura 27b muestra un acercamiento a la zona donde se encuentran las señales asociadas al óxido de níquel y se puede observar que el catalizador de níquel preparado con EDTA también presenta las señales características de esta fase cristalina. Para N5SNI, los picos de óxido de níquel están bien definidos (alta intensidad), mientras que para N5S100, los picos no son tan definidos, son muy anchos y pequeños. Estos datos indican que el níquel se dispersó de mejor manera en el catalizador N5S100, pues las partículas obtenidas son de menor tamaño.

En la Tabla 7, se muestran los valores promedio del tamaño de partícula estimados con la ecuación de Scherrer utilizando la señal (200) correspondiente a  $43.27^\circ$   $2\theta$  de óxido de níquel.

Tabla 7. Tamaño de cristal de NiO en los catalizadores preparados con diferentes precursores de níquel.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
N5S100	$3.4 \pm 1.6$
N5SNI	$16.2 \pm 1.7$

Estos resultados muestran que existe una enorme diferencia entre utilizar un precursor y otro. El uso de nitrato de níquel favorece la aglomeración del óxido de níquel, por lo que se puede observar un mayor tamaño de cristal mientras que al formar un complejo entre el níquel y el EDTA se dificulta la aglomeración de partículas

de óxido de níquel y se obtienen tamaños de cristal de NiO significativamente menores. Cabe mencionar que es difícil observar partículas de tamaño menor a 5 nm mediante la técnica de difracción de rayos X debido a que las señales obtenidas son de baja intensidad y calcular el FWHM (anchura a media altura) produce un mayor error en la medición.

### 6.1.3. Evaluación catalítica

La evaluación catalítica de los catalizadores sirvió como base para analizar cuál es el precursor que resulta en un catalizador más activo para las reacciones de hidrodesoxigenación de anisol y dibenzofurano, con el objetivo de seleccionar el precursor adecuado para hacer un estudio más detallado del efecto de las propiedades texturales del soporte.

En esta sección, se realizó un análisis de la conversión obtenida con los catalizadores para cada una de las reacciones de estudio. En la sección 6.3 se evalúan los productos intermediarios, así como los productos finales de cada reacción.

#### Reacción de anisol

La Figura 28 muestra la conversión de anisol alcanzada con ambos catalizadores en función del tiempo bajo las mismas condiciones de reacción.

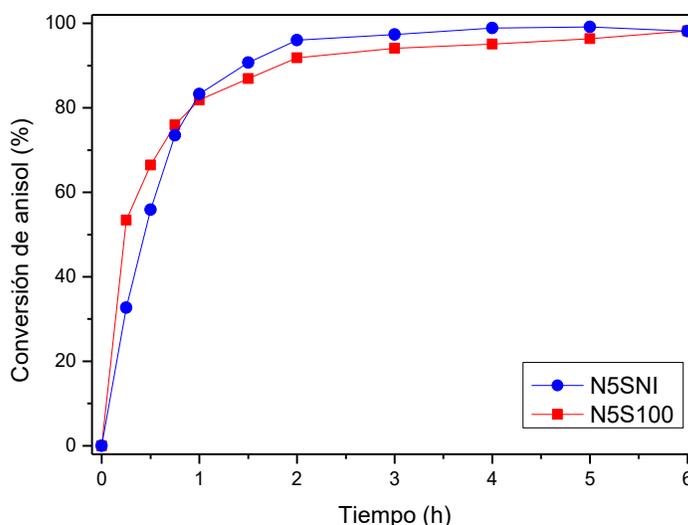


Figura 28. Conversión de anisol obtenida con dos catalizadores evaluados en función del tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que el catalizador preparado con EDTA (N5S100) presentó una conversión ligeramente superior en las primeras mediciones, sin embargo, después de una hora de reacción, la conversión del catalizador N5S100 se vuelve similar a la conversión obtenida con el catalizador N5SNI. Adicionalmente, se analizó la selectividad hacia los dos productos principales: ciclohexilmetiléter (CME) y ciclohexano (CHA). El ciclohexano es el producto final de la reacción esperando que se lleve a cabo la hidrogenación del anisol, mientras que el CME es el producto hidrogenado intermediario. En la Figura 29 se presenta la selectividad hacia los productos CHA y CME a una conversión de anisol de 60 y 95%.

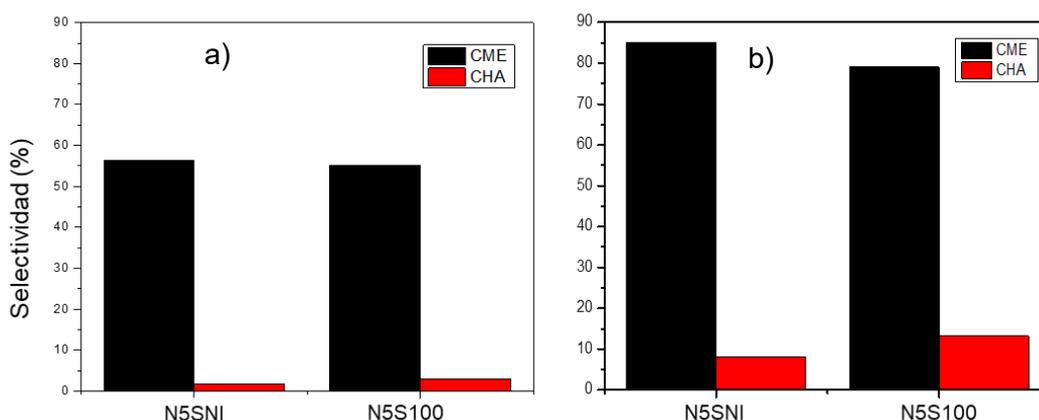


Figura 29. Selectividad de productos a una conversión fija de anisol: a) 60%, b) 95%

En la reacción de HDO de anisol, el comportamiento de los catalizadores en cuanto a actividad fue similar. Sin embargo, el rendimiento hacia el producto final CHA fue ligeramente superior con el catalizador N5S100.

Ambos catalizadores presentan alta actividad en la reacción (hasta el 99% después de seis horas), sin embargo, en ambos casos el rendimiento hacia el producto desoxigenado es deficiente.

### Reacción de dibenzofurano

Por otro lado, los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de dibenzofurano. En la Figura 30 se muestran las conversiones del DBF en función del tiempo.

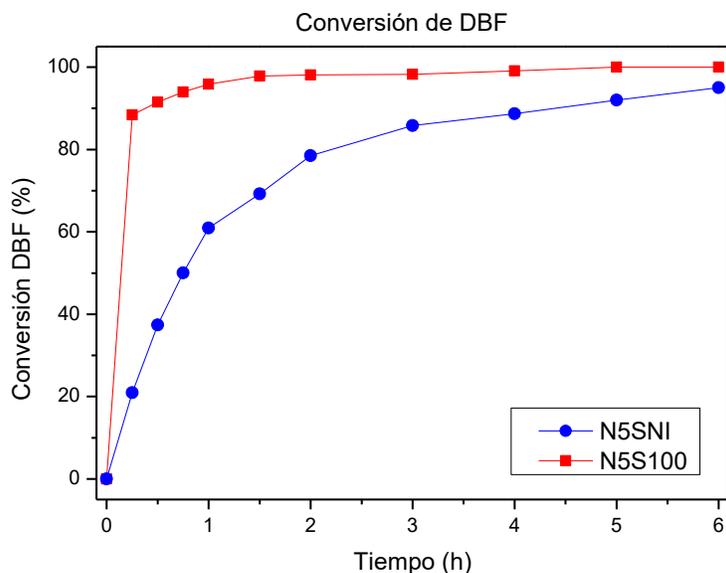


Figura 30. Conversión de dibenzofurano obtenida con los catalizadores preparados usando diferentes precursores en función del tiempo.

En la gráfica se puede observar que, bajo las mismas condiciones, el catalizador N5S100 fue el más activo. En la primera medición (a 15 minutos de reacción) el catalizador N5S100 ha convertido cerca de 90% del reactivo inicial mientras que el catalizador N5SNI apenas mostró una conversión del 20% de DBF.

Al igual que en la reacción de anisol, se realizó una comparación de los productos obtenidos a una conversión fija de DBF (Figura 31). El catalizador N5SNI tarda más de 4 horas en llegar al 90% de conversión mientras que N5S100 lo hace en menos de 15 minutos.

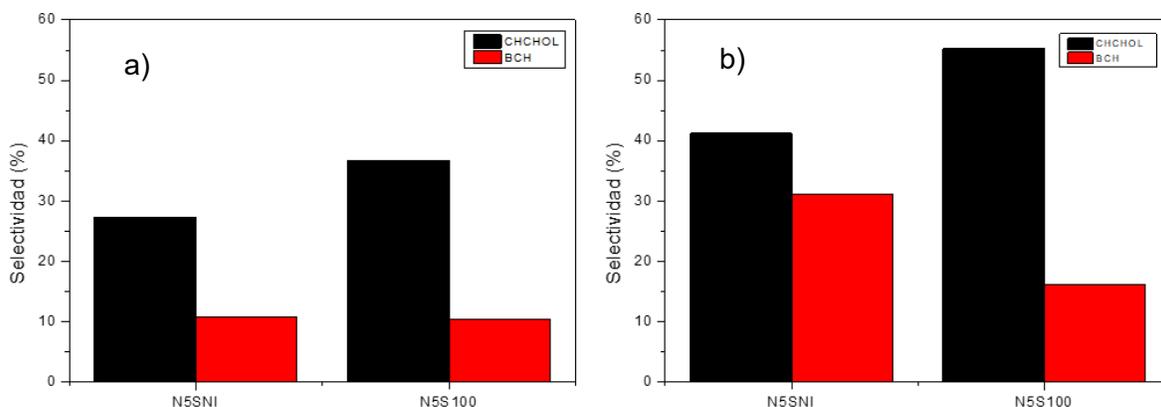


Figura 31. Selectividad de productos a una conversión fija de dibenzofurano: a) 60%, b) 90%.

En la reacción de dibenzofurano, el ciclohexilciclohexanol (CHCHOL) se considera el intermediario hidrogenado, un análogo al CME en la reacción de anisol, mientras que el biciclohexilo (BCH) es el producto final de la reacción (Figura 19 en la sección 5.4).

A primera instancia, el catalizador más selectivo para la reacción de hidrogenación fue el N5SNI, pues a una conversión de 90% produjo cerca de 30% de BCH, es decir, el doble de lo que se obtuvo con el catalizador N5S100. El problema del catalizador N5SNI es la baja actividad que presenta. En 6 horas de reacción, el catalizador N5SNI llegó a una conversión del 94% de dibenzofurano, mientras que el catalizador N5S100 lo hizo en aproximadamente 45 minutos. Debido a esta razón, se decidió utilizar el precursor de níquel del catalizador más activo (complejo  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ) para estudiar el efecto de las propiedades texturales del catalizador.

### 6.2. Efecto de las propiedades texturales de los catalizadores

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores de níquel soportados en materiales de sílice con diferentes propiedades texturales. La nomenclatura utilizada para los soportes y catalizadores se presentó en la tabla 4, donde la diferencia entre los soportes fue la variación de la temperatura de maduración en la síntesis.

#### 6.2.1. Fisisorción de nitrógeno

La figura 32 muestra las isotermas de adsorción-desorción para soportes y catalizadores de níquel soportado en SBA-15 y MCM-41. La Figura 32a ilustra las isotermas de adsorción-desorción de los soportes. En todos los casos se presenta la formación de una monocapa al inicio de la isoterma (presiones relativas menores a 0.1) y posteriormente la formación de multicapas, así como un ciclo de histéresis. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isotermas son del tipo IV que son características de materiales mesoporosos. Otro aspecto importante de los soportes de SBA-15 es la presencia de un ciclo de histéresis del tipo H1 que corresponde a materiales con poros cilíndricos, mientras que en el soporte de MCM-41 no se presenta el mismo ciclo de histéresis y se asocia con poros cilíndricos de tamaño uniforme aunque presentan un ciclo de histéresis tipo H4 asociado a poros estrechos.

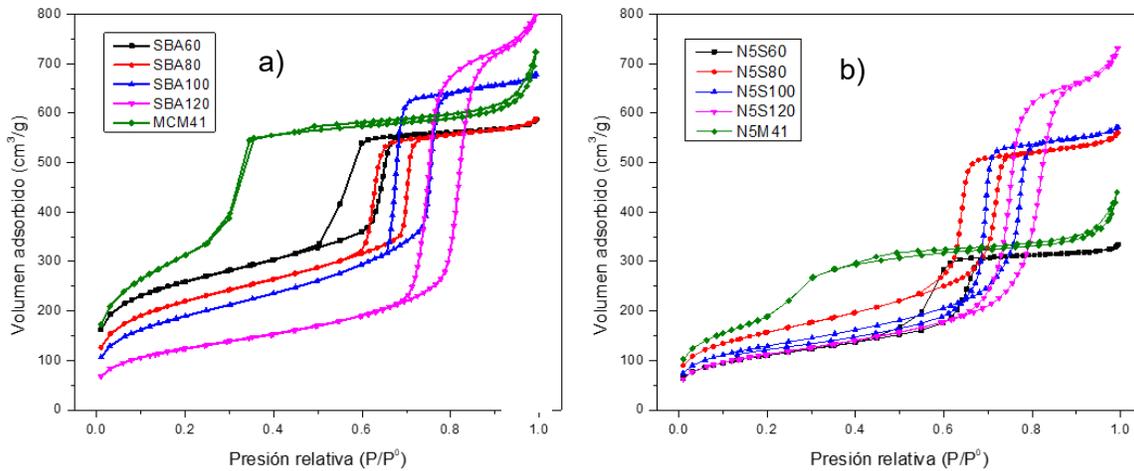


Figura 32. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>: a) soportes, b) catalizadores.

El efecto del cambio en la temperatura de maduración de los soportes SBA-15 es evidente en sus propiedades texturales. En el caso de las isothermas de la Figura 32a, se observa que con el aumento de la temperatura ocurre un desplazamiento del ciclo de histéresis a mayores presiones relativas, lo que indica que, a temperatura más alta de síntesis, los poros del soporte son más grandes debido a que requieren una mayor presión para condensar el vapor además de contener una menor cantidad de microporos y menor área.

Otra observación importante en el gráfico de los soportes es la presión relativa a la que aumenta drásticamente el volumen adsorbido. En el caso del soporte MCM-41 el aumento del volumen adsorbido se encuentra en una presión relativa baja (0.3), mientras que en el soporte SBA-15 se observan entre 0.6 y 0.8. Existe una tendencia en el desplazamiento del ciclo de histéresis, siendo el soporte sintetizado a menor temperatura el que presenta el ciclo de histéresis a menor presión relativa.

En la Figura 32b se puede notar que la forma de las isothermas de los catalizadores se mantiene en comparación con los soportes, es decir, se conservó la estructura mesoporosa del soporte después de depositar níquel en todos los casos. No obstante, al comparar el volumen adsorbido por los soportes y su respectivo catalizador se puede destacar que existe una disminución de volumen adsorbido por parte de los catalizadores que se puede atribuir a la aglomeración de partículas de níquel en la entrada de poros lo que a su vez provoca la disminución del área superficial con

respecto a los soportes. Los catalizadores N5M41 y N5S60 presentaron una mayor disminución de volumen adsorbido en el gráfico, así como una mayor disminución en el área superficial.

La Tabla 8 muestra los valores de las propiedades texturales de soportes y catalizadores. Al comparar los soportes de SBA-15, es indiscutible el efecto de la temperatura de maduración durante la síntesis sobre las propiedades texturales. El área superficial disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis, mientras que propiedades como volumen de poros y diámetro de poros aumentan.

Tabla 8. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	Area superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (m <sup>3</sup> /g)	Dads (nm)	Ddes (nm)
SBA60	869	0.89	6.0	4.8
SBA80	755	0.90	7.1	5.7
SBA100	663	1.04	8.6	6.4
SBA120	436	1.23	11.7	8.3
MCM41	1190	1.10	2.6	2.8
N5S60	383	0.50	6.1	4.8
N5S80	551	0.86	7.5	5.8
N5S100	452	0.88	9.3	6.7
N5S120	395	1.12	11.3	8.3
N5M41	834	0.67	2.3	2.6

En el caso de los catalizadores, se observa que la adición de níquel disminuye considerablemente el área superficial si los comparamos con sus respectivos soportes, así como la disminución del volumen de poro que se puede atribuir a la adición de partículas de níquel dentro de los poros. Los catalizadores realizados a partir de soportes con poros más pequeños presentan la mayor disminución de área superficial, efecto que puede ser causado por una aglomeración de partículas de óxido de níquel en la entrada de poros y microporos.

Por último, en la Figura 33 se observa el diámetro de poro de adsorción y desorción de los soportes y sus respectivos catalizadores. El efecto de la temperatura de maduración en los soportes SBA-15 se ve reflejado en el tamaño de poro de los sopor-

tes. Cuando se incrementa la temperatura de maduración en la síntesis de los soportes aumenta el diámetro de poro (SBA60 < SBA80 < SBA100 < SBA120) que a su vez disminuye el área superficial. El soporte MCM41 tiene un menor volumen de poro, debido a que el surfactante utilizado para su síntesis es mucho más pequeño que el surfactante utilizado para SBA-15 por lo tanto el diámetro de poro de MCM-41 es menor que de SBA-15. Además, la ausencia de un ciclo de histéresis del tipo H1 en el soporte MCM-41 se puede observar en el diámetro de poro de adsorción y desorción donde el diámetro es el mismo, mientras que en los catalizadores soportados en SBA-15 el diámetro de desorción es menor al diámetro de adsorción. En cuanto a los catalizadores, la tendencia se mantiene con diámetros de poro similares a sus respectivos soportes.

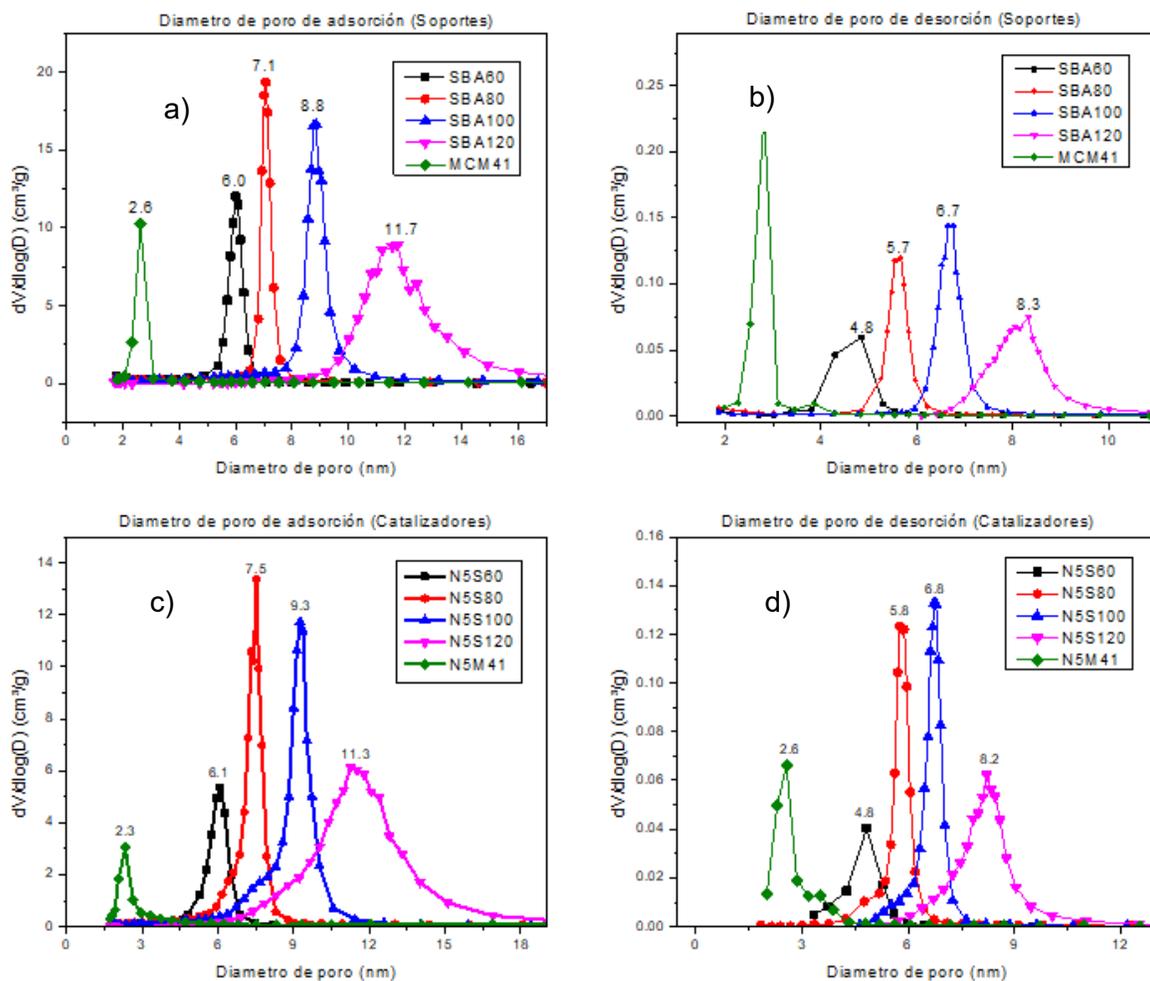


Figura 33 Distribución de diámetro de poro de soportes: a) Adsorción, b) Desorción, y en catalizadores: c) Adsorción, d) Desorción.

### 6.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido acoplada a EDX se puede conocer la composición química de los catalizadores. En la Tabla 9 se presentan los porcentajes de composición química de níquel (% de níquel en peso) en los catalizadores.

Tabla 9. Porcentaje de níquel (en peso) de los catalizadores por EDX.

Catalizador	% Níquel teórico	% Níquel experimental	Desviación
N5S60	5.0	4.8	$\pm 0.2$
N5S80	5.0	4.9	$\pm 0.4$
N5S100	5.0	5.0	$\pm 0.5$
N5S120	5.0	5.0	$\pm 0.3$
N5M41	5.0	5.1	$\pm 0.4$

La composición teórica de níquel era del 5% p/p en todos los catalizadores. Los resultados obtenidos mediante SEM-EDX presentan una ligera desviación, sin embargo, considerando el error de la técnica (al ser considerada como una técnica semicuantitativa), la composición se encuentra muy cercana al valor teórico.

De manera adicional, la técnica nos sirve para conocer la morfología de los catalizadores mediante micrografías. En la Figura 34, se presentan las micrografías de un catalizador soportado en SBA-15 comparado con el catalizador soportado en MCM-41.

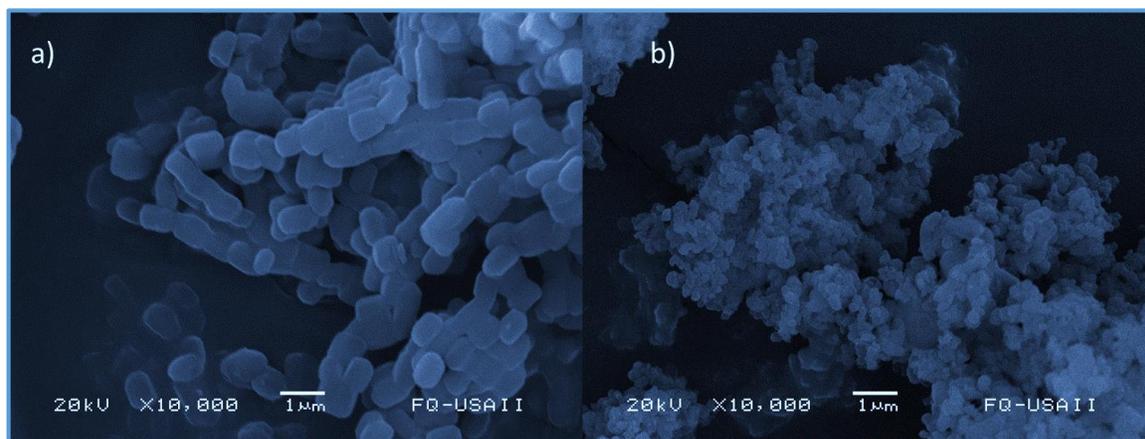


Figura 34. Micrografías de catalizadores de níquel soportados en: a) SBA-15, b) MCM-41.

Al comparar la micrografía de un catalizador soportado en SBA-15 con la micrografía de un catalizador soportado en MCM-41 se observan marcadas diferencias como una estructura de menor tamaño y con más irregularidades en el caso del catalizador soportado en MCM-41 debido al uso de un tensoactivo diferente, así como una metodología de síntesis diferente. El catalizador soportado en MCM-41 es de menor tamaño en las micrografías y en su tamaño de poro, gracias a esas características presentan una mayor área superficial, dato que se comprobó con fisisorción de nitrógeno.

Por último, se comparó la morfología de los catalizadores soportados en SBA-15 sintetizados a diferentes temperaturas (Figura 35).

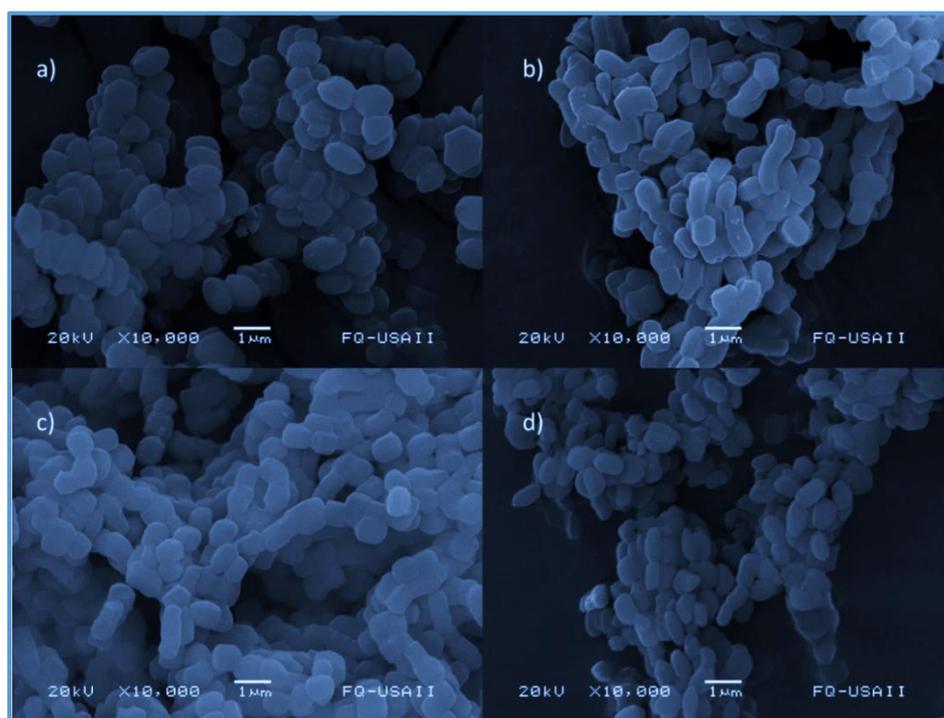


Figura 35. Micrografías de SEM: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120.

Se puede observar que la estructura del soporte SBA-15 es muy similar en tamaño, pues en todos los casos se observan estructuras con un diámetro cercano a un micrómetro. Sin embargo, en la figura 35a, las estructuras son más circulares mientras que en 35(b-d) son estructuras cilíndricas. En 35d las estructuras son más irregulares. Esos detalles tienen que ver directamente con la temperatura de síntesis.

Con los resultados de microscopía electrónica de barrido se comprobó que el níquel se impregnó en los catalizadores en la cantidad esperada, así como las diferencias en la morfología de los catalizadores soportados en SBA-15 y MCM-41.

### 6.2.3. Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRXab)

La técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos fue útil para conocer el ordenamiento de la estructura porosa del soporte y verificar si éste se mantiene o cambia al impregnar níquel. En la Figura 36 se muestran los patrones de difracción de ángulos bajos para los soportes de SBA-15, así como sus respectivos catalizadores. Para los soportes de SBA-15 se presentan tres señales típicas que corresponden a los planos de reflexión (100), (110) y (200) [85]. La señal de mayor intensidad corresponde al plano (100) en todos los casos. En los soportes (Figura 36a), se observa un desplazamiento de las señales a medida que aumenta la temperatura de síntesis, las señales se desplazan hacia ángulos ( $2\theta$ ) menores. Los planos de reflexión (110) y el (200) son de menor intensidad y en los soportes SBA60 y SBA120 las señales no se observan de manera clara. Este dato indica que el ordenamiento hexagonal de poros se obtiene mejor a temperaturas entre 80 y 100°C, mientras que, a una temperatura de síntesis menor o mayor (60°C o 120°C), los poros cilíndricos de SBA-15 tienen un menor grado de arreglo.

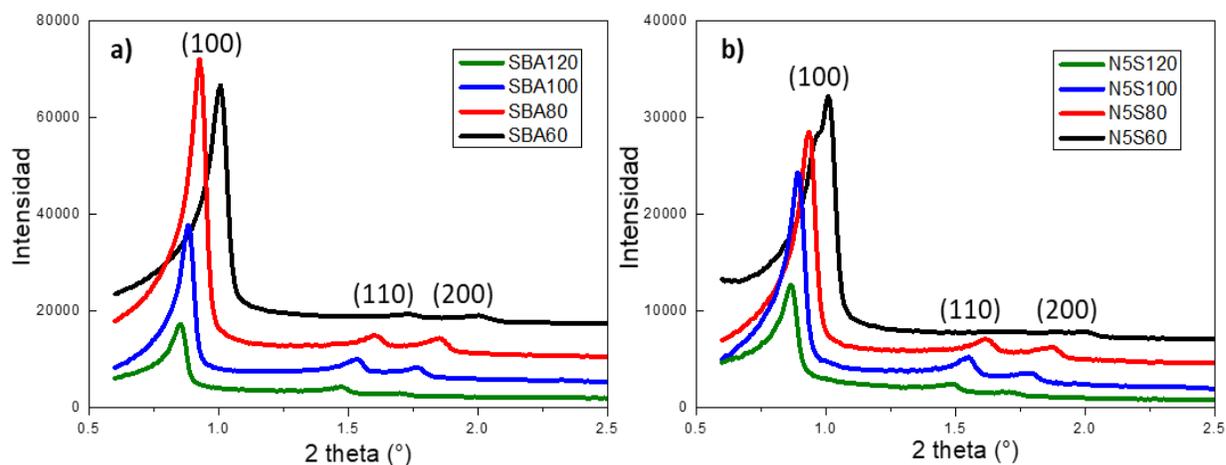


Figura 36. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos: a) soportes de SBA-15, b) catalizadores.

Al igual que en los soportes, en los patrones de difracción de los catalizadores de níquel soportados en SBA-15 (Figura 36b) se observan los picos característicos de la estructura hexagonal porosa del soporte y el desplazamiento causado por el efecto de la temperatura de la síntesis del soporte. Existe una disminución en la intensidad de las señales causada por la adición de partículas de óxido de níquel que se depositan en los canales cilíndricos disminuyendo el ordenamiento de poros y/o el engrosamiento en el espesor de pared del soporte. De esta manera, los patrones de difracción de los catalizadores tienen una menor intensidad que los patrones de difracción de soportes e incluso unas señales menos definidas (principalmente en el catalizador N5S60).

En la Figura 37, se presentan los patrones de difracción del soporte MCM-41 y su respectivo catalizador. Se puede observar que existe un significativo desplazamiento de las señales hacia valores de ángulos ( $2\theta$ ) mayores. En los soportes SBA-15 las señales se encontraban entre  $0.8^\circ$  y  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) mientras que para el soporte MCM-41 los valores son  $2.2^\circ$  ( $2\theta$ ) para el plano (100),  $3.8^\circ$  ( $2\theta$ ) para el plano (110) y  $4.4^\circ$  ( $2\theta$ ) para el plano (200). Por otro lado, al comparar las señales de los planos (110) y (200) en el soporte con su respectivo catalizador se observa una disminución en la intensidad, que se encuentra relacionada con el taponamiento de los poros por las especies de níquel depositadas.

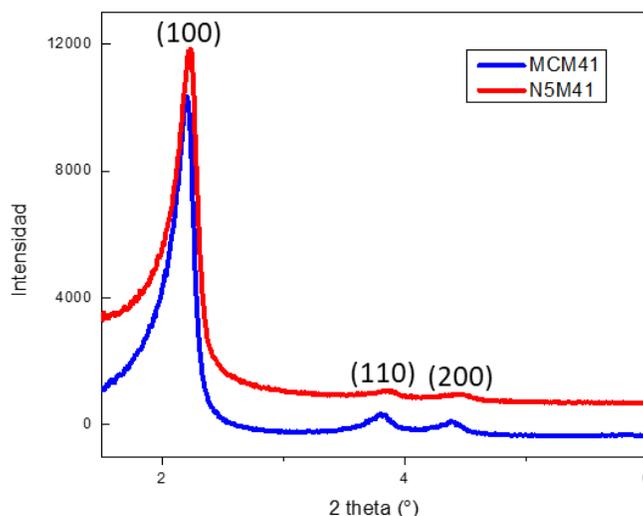


Figura 37. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos del catalizador N5M41 y su respectivo soporte.

La incorporación de níquel en los soportes modificó los patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos, de manera que en algunos catalizadores como N5M41 se vea menos definidas las señales que su respectivo soporte.

La técnica de difracción de rayos X de ángulos bajos además de ayudar a dilucidar el ordenamiento de la estructura porosa del soporte es útil para conocer el espesor de pared de los catalizadores y sus respectivos soportes (Anexo 2). La Tabla 10 contiene los resultados experimentales del parámetro de celda  $a_0$  (obtenido por DRXab a partir de la posición del pico (100)), el diámetro de poro de adsorción (obtenido mediante adsorción de nitrógeno) y el espesor de pared.

Tabla 10. Parámetro de celda, diámetro de poro y espesor de pared de los catalizadores.

Catalizador	Parámetro de celda (nm)	Diámetro de poro de adsorción (nm)	Espesor de pared (nm)
N5S60	10.1	6.1	4.0
N5S80	10.8	7.5	3.3
N5S100	11.5	9.3	2.2
N5S120	12.3	11.3	1.0
N5M41	4.6	2.3	2.3

El espesor de pared de los catalizadores soportados en SBA-15 disminuye conforme aumenta la temperatura de síntesis. Un mayor espesor de pared favorece la resistencia mecánica y la estabilidad térmica. Eso quiere decir que los catalizadores con mayor espesor de pared son más estables y pueden ser más útiles en las reacciones si se desea reutilizar el catalizador.

#### 6.2.4. Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 38 se presentan los patrones de difracción de los soportes SBA-15 y sus respectivos catalizadores. Las señales en color azul corresponden a los soportes mientras que las señales en color rojo representan a su respectivo catalizador. En todos los patrones de difracción se presenta una señal ancha entre  $15$  y  $35^\circ$  ( $2\theta$ ), que corresponde al óxido de silicio amorfo.

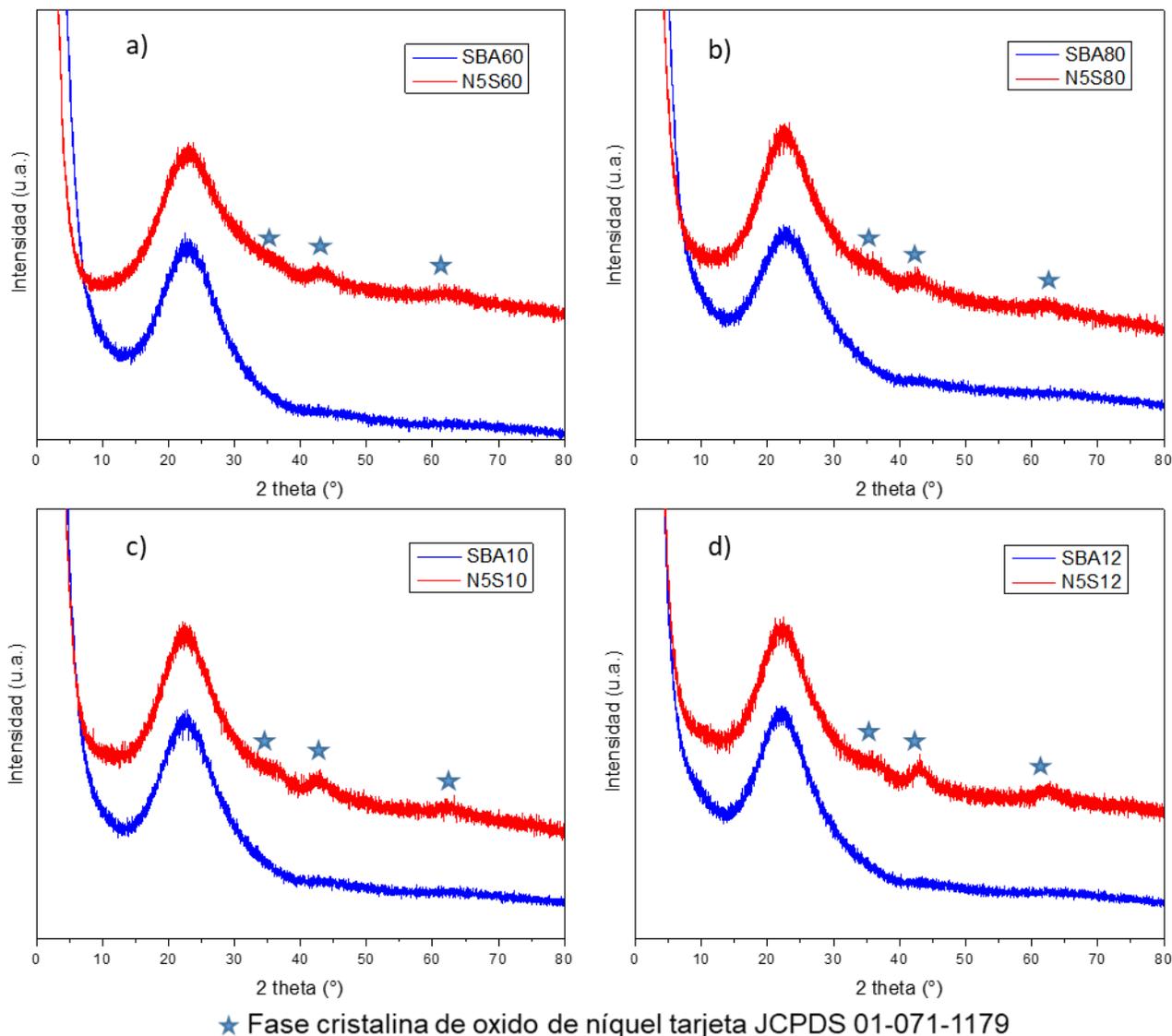
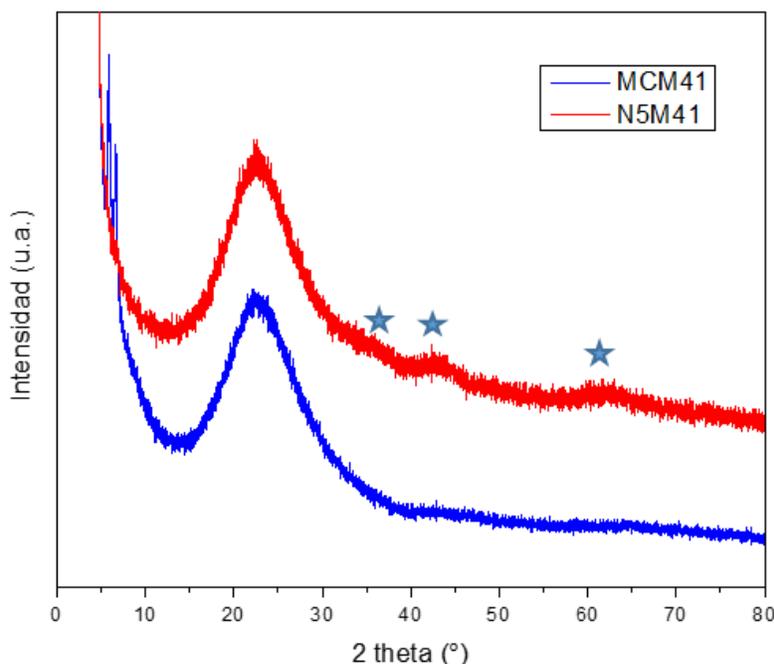


Figura 38 Patrones de difracción de rayos X de polvos de catalizadores y soportes SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120.

Los patrones de difracción de los catalizadores soportados en SBA-15 confirman la presencia de la fase cristalina de óxido de níquel según la tarjeta JCPDS 01-071-1179 (Anexo 3). Las señales correspondientes a la fase cristalina de óxido de níquel presentan baja intensidad y los picos no están bien definidos. La razón por la que las señales presenten baja intensidad es debido a que las partículas de óxido de níquel se encuentran bien dispersas en los catalizadores y que el tamaño de cristal de óxido de níquel es menor a 5 nm.

Por su parte, el patrón de difracción del soporte MCM-41 presentó señales similares a las observadas con los soportes de SBA-15. En el patrón de difracción se muestra la señal característica del óxido de silicio amorfo y en cuanto al catalizador, se observan las señales características de la fase cristalina de óxido de níquel (figura 39).



★ Fase cristalina de óxido de níquel tarjeta JCPDS 01-071-1179

Figura 39. Patrones de difracción del catalizador N5M41 y su respectivo soporte.

Mediante el uso de la ecuación de Scherrer (Anexo 4) fue determinado el tamaño de cristal de óxido de níquel presente en cada uno de los catalizadores (Tabla 11).

Tabla 11. Tamaño de cristal de óxido de níquel en los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
N5S60	$2.9 \pm 1.3$
N5S80	$2.9 \pm 1.5$
N5S100	$3.4 \pm 1.6$
N5S120	$3.1 \pm 1.5$
N5M41	$2.5 \pm 1.4$

Los catalizadores presentan un tamaño de cristal de óxido de níquel menor a 5 nm en todos los casos. Tener un tamaño de partícula pequeño es un factor positivo para un catalizador. Cuando se tienen partículas de menor tamaño se aumenta la actividad de un catalizador debido a dos factores: el primero es que la dispersión del níquel es mayor, provocando que se cubra una mayor área y que se tengan más sitios activos, el segundo factor es debido a que las partículas de menor tamaño son más reactivas; esto se atribuye a un aumento de átomos superficiales que tienen propiedades diferentes a los átomos que se encuentran dentro de la partícula sólida.

El tamaño promedio de los cristales de óxido de níquel es muy similar al tamaño de poro del catalizador N5M41, lo que apunta hacia el taponamiento de los canales cilíndricos de la nanoestructura, provocando así la disminución del área superficial del catalizador con respecto al soporte.

### 6.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores se presentan en la Figura 40.

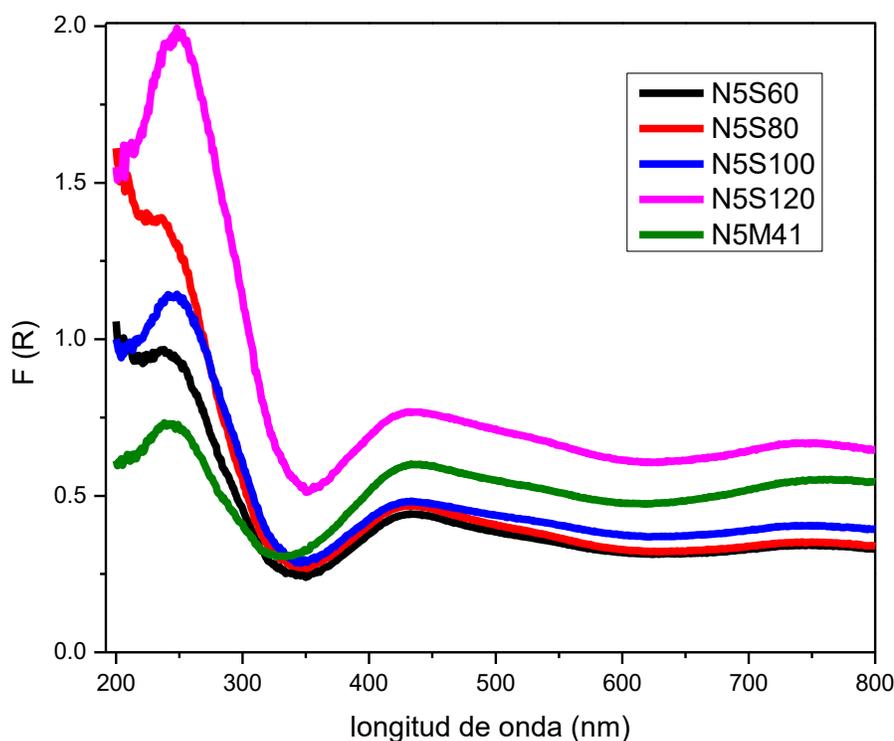


Figura 40. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores.

Los soportes no presentaron señales de reflectancia difusa mientras que los catalizadores presentaron tres señales características: la primera con un máximo cercano a los 250 nm que corresponde a las transiciones de transferencia de carga entre los orbitales 2p del  $O^{2-}$  al  $Ni^{2+}$ , la segunda señal tiene un máximo cercano a los 430 nm y la tercera con un máximo aproximado a los 750 nm, ambas bandas están asociadas a transiciones d-d del níquel. Dichas transiciones corresponden a una estructura de níquel en coordinación octaédrica (Figura 41).

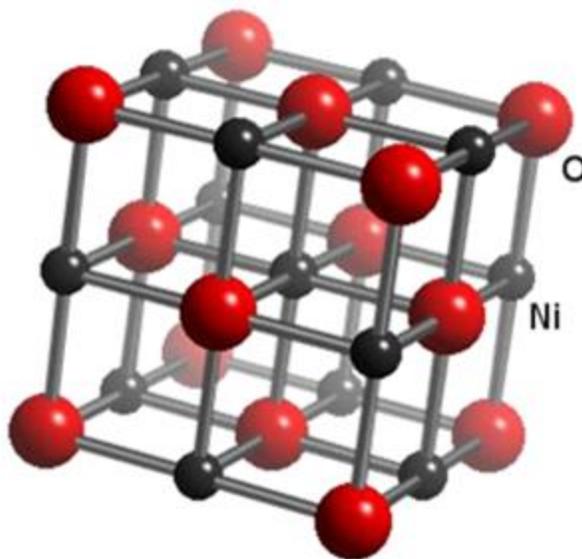


Figura 41. Estructura del óxido de níquel: níquel en coordinación octaédrica.

Los espectros de reflectancia difusa pueden brindar información acerca de la dispersión de los óxidos metálicos mediante la posición máxima de la banda de transición de transferencia de carga entre el oxígeno y el níquel. El óxido de níquel en bulk (no soportado) presenta una banda de absorción en 280 nm, mientras que los catalizadores presentan un máximo de absorción cercano a los 250 nm.

A partir de los espectros de reflectancia difusa se calculó la energía de borde (band gap) de los catalizadores (Anexo 5). La Tabla 12 contiene los valores de la energía de borde de la banda prohibida de los catalizadores.

Tabla 12. Energía de borde ( $E_g$ ) de los catalizadores.

Catalizador	Energía de borde (eV)
N5S60	3.5
N5S80	3.6
N5S100	3.5
N5S120	3.5
N5M41	3.4
NiO no soportado	3.6

Los catalizadores presentan una energía de borde similar, en este sentido, la temperatura de síntesis para los soportes SBA-15 no tiene una influencia significativa, de igual manera el catalizador soportado en MCM-41 no influye significativamente en su energía de borde al presentar un valor de energía de borde ligeramente menor a los demás catalizadores. Al comparar los resultados obtenidos con la energía de borde (band gap) del óxido de níquel no soportado, se observa que no existen diferencias significativas.

### 6.2.6. Reducción a temperatura programada (TPR)

Mediante la reducción a temperatura programada se puede analizar la reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores sintetizados. En la Figura 42 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores de níquel. Todos los perfiles de reducción presentan un solo pico, que corresponde a la reducción del óxido de níquel a níquel metálico, con una ligera asimetría que puede indicar la reducción de las especies dentro y fuera de los canales cilíndricos.

Los catalizadores presentan un ligero desplazamiento de las señales en el máximo de la temperatura de reducción donde el catalizador que requiere menor temperatura para su reducción es el catalizador N5S120. En contraparte, el catalizador N5S100 es el catalizador que requiere una mayor temperatura para su reducción seguido por el catalizador N5M41 que presenta una señal ligeramente más ancha.

Se observa que la reducción del catalizador comienza antes de los 400°C en todos los casos, por lo tanto, el tratamiento para reducir el catalizador se llevó a cabo a 400°C por 4 horas para garantizar la reducción del níquel.

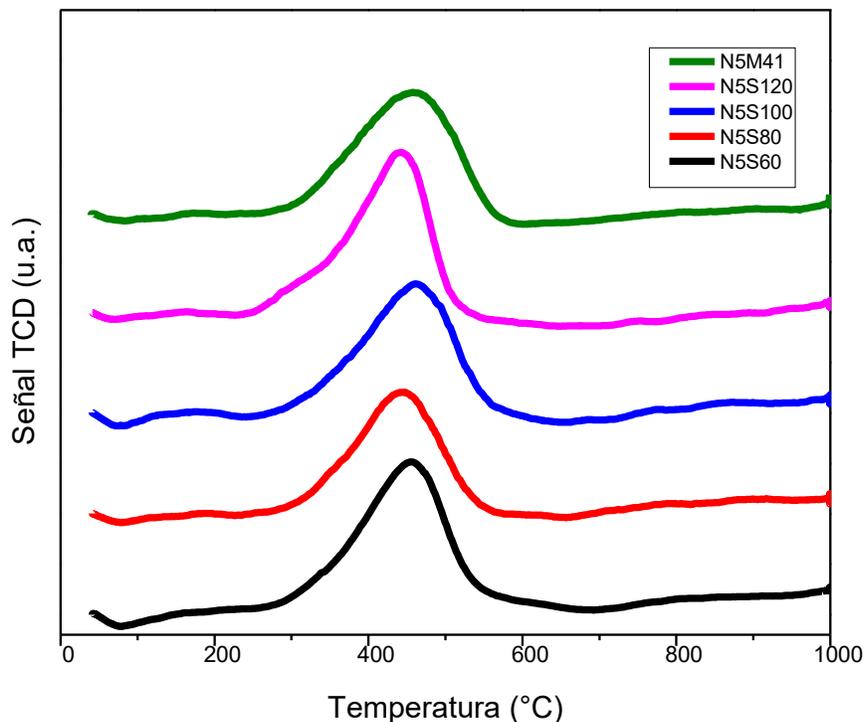


Figura 42. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores.

En cuanto a intensidad de las señales, los perfiles de reducción de los catalizadores sintetizados presentan similitudes. En la Tabla 13 se presentan el consumo de hidrógeno, el grado de reducibilidad (Anexo 6) y la temperatura máxima de reducción de cada catalizador.

Tabla 13. Consumo de  $H_2$ , grado de reducibilidad y temperatura máxima de reducción de los catalizadores.

Catalizador	Consumo de $H_2$ teórico (mL/g)	Consumo de $H_2$ experimental (mL/g)	Grado de reducibilidad ( $\alpha$ )	Temperatura máxima de reducción (°C)
<b>N5S60</b>	18.3	17.5	0.96	457
<b>N5S80</b>	18.7	17.8	0.95	447
<b>N5S100</b>	19.1	17.6	0.92	462
<b>N5S120</b>	19.1	17.7	0.93	440
<b>N5M41</b>	19.5	18.5	0.95	458

Los catalizadores mostraron un alto grado de reducibilidad ( $\alpha$  entre 0.92 y 0.96, tabla 13). Este factor se debe a la buena dispersión del níquel en el catalizador. El catalizador N5M41 consumió una mayor cantidad de hidrógeno, el consumo superior en este catalizador puede ser causado por una mayor área superficial del catalizador, así como una mejor dispersión de la fase activa.

### 6.2.7. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Se obtuvieron los perfiles de desorción de amoníaco de los catalizadores para evaluar los sitios ácidos ahí presentes. De acuerdo con los perfiles de desorción obtenidos (Figura 43), los catalizadores presentaron perfiles de desorción muy similares, pero con diferentes cantidades de sitios ácidos. Los perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> presentan tres zonas de acidez y por lo tanto tres señales máximas correspondientes a sitios de acidez débil, media y fuerte.

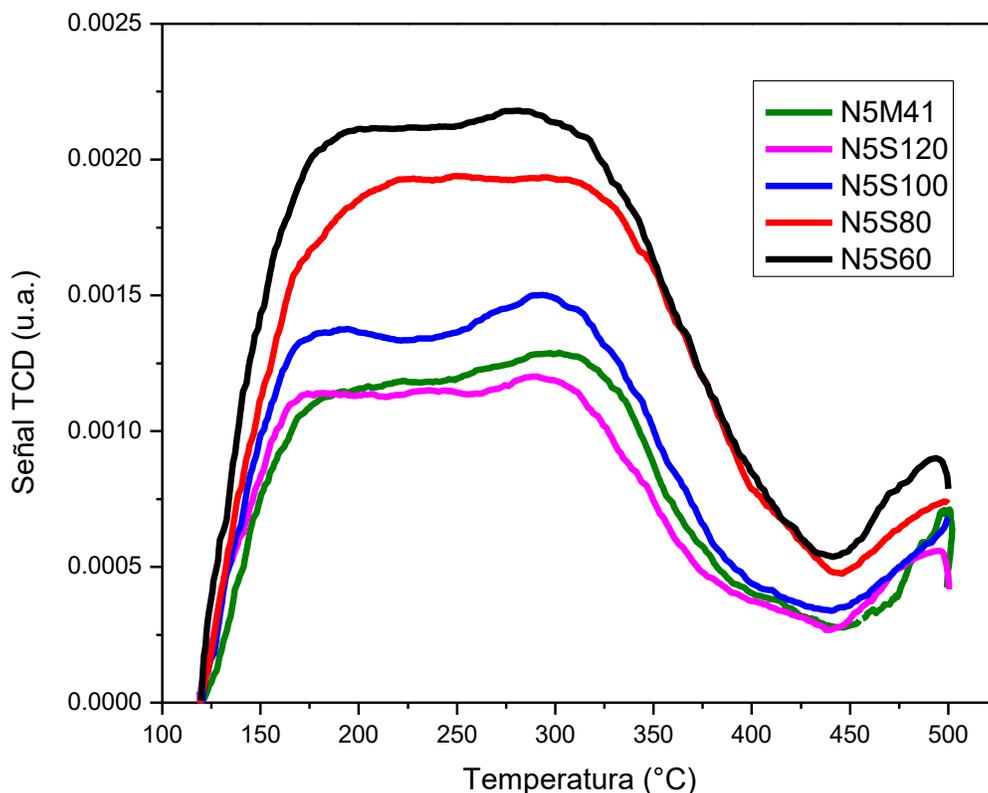


Figura 43. Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> de los catalizadores.

En cuanto a la cantidad de amoníaco desorbido (intensidad de las señales), se observa que los catalizadores N5S120 y N5M41 son los que presentaron una menor

desorción de amoníaco, asociada a una menor cantidad de sitios ácidos. En contraparte, el catalizador N5S60 fue la muestra que presentó una mayor cantidad de sitios ácidos, seguido del catalizador N5S80 mientras que N5S100 presentó una evidente disminución comparado con los anteriores.

En la Tabla 14, se presentan la cantidad de amoníaco desorbido en los catalizadores en tres intervalos de temperatura para estimar la cantidad de sitios ácidos de diferentes fuerzas: En el caso de los sitios débiles, se determinó el área bajo la curva desde 120 a 200°C, para sitios ácidos de fuerza media se midió el área bajo la curva de 200 a 400°C y para sitios ácidos fuertes de 400 a 500°C.

Tabla 14. Sitios ácidos de catalizadores.

Catalizador	Sitio ácido	Volumen (mL/g) STP	Cantidad de NH <sub>3</sub> adsorbida (μmol/g)	Sitios ácidos totales (μmol/g)
<b>N5S60</b>	Débil	1.41	62.95	249.55
	Fuerza media	3.53	157.59	
	Fuerte	0.65	29.02	
<b>N5S80</b>	Débil	1.22	54.46	233.48
	Fuerza media	3.35	149.55	
	Fuerte	0.66	29.46	
<b>N5S100</b>	Débil	1.2	53.57	208.93
	Fuerza media	2.87	128.13	
	Fuerte	0.61	27.23	
<b>N5S120</b>	Débil	0.91	40.63	144.64
	Fuerza media	1.94	86.61	
	Fuerte	0.39	17.41	
<b>N5M41</b>	Débil	0.9	40.18	167.41
	Fuerza media	2.33	104.02	
	Fuerte	0.52	23.21	

El catalizador que presentó la mayor cantidad de sitios ácidos fue el catalizador N5S60 seguido por el catalizador N5S80. Se puede observar una tendencia de sitios ácidos en función de la temperatura de síntesis del soporte, donde el catalizador que presenta una menor cantidad de sitios ácidos fue el catalizador con un soporte sintetizado a mayor temperatura, es decir, a menor temperatura de síntesis del soporte mayor cantidad de sitios ácidos. Esto se debe a que el área superficial disminuye conforme aumenta la temperatura de la síntesis.

### 6.2.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Mediante el uso de la microscopía electrónica de transmisión se obtuvo la morfología del catalizador y fue útil para visualizar el tamaño de partículas de níquel presentes en la muestra.

En la Figura 44, se presentan dos de micrografías del catalizador N5S60 y junto a ellas un diagrama de distribución de tamaños de partículas. La primera imagen corresponde a un corte longitudinal del catalizador, donde se pueden observar los canales cilíndricos que son característicos del soporte SBA-15. También, se puede ver (dentro de los círculos de las Figuras 44a y 44b) las partículas de níquel que tienen en su mayoría, un tamaño inferior a 5 nanómetros. En la Figura 44c podemos observar la distribución de partículas que se encuentran entre 2 y 5 nanómetros, siendo más frecuentes las partículas entre 2 y 3 nm.

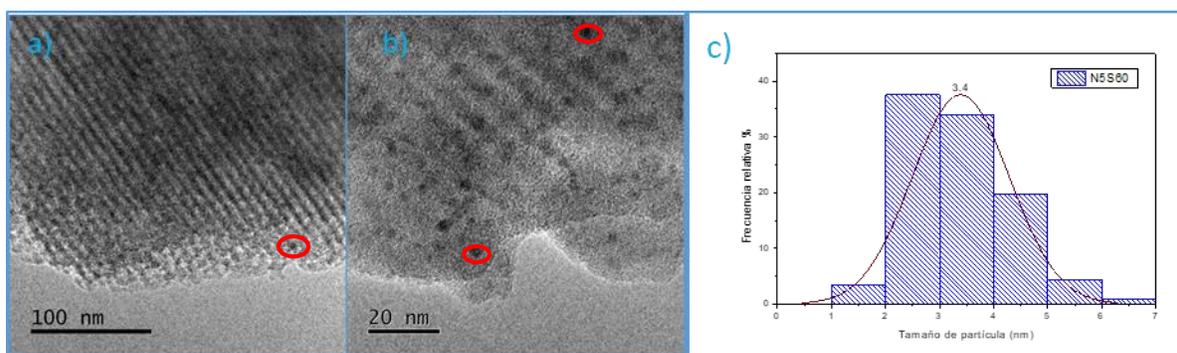


Figura 44. Micrografías del catalizador N5S60 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c).

Se observa que algunos canales se encuentran obstruidos por la aglomeración de partículas de níquel. Comparando el tamaño de partículas con el tamaño de poro del catalizador N5S60, se sugiere que la obstrucción de los canales del catalizador

disminuye las propiedades texturales de los catalizadores tales como el volumen de poro y el área superficial.

En la Figura 45, se presentan dos micrográficas del catalizador N5S80. La micrografía de la izquierda presenta una barra de aumento de 50 nm y se pueden distinguir los poros cilíndricos característicos de este material. En la figura 45b las partículas de níquel presentan uniformidad en cuanto al tamaño, donde no se superan los 5 nanómetros de diámetro. En cuanto a la distribución, se observa una mayor presencia de partículas entre 3 y 4 nanómetros, siendo ésta, la que presenta una mayor frecuencia relativa de tamaño de partícula de un 40%.

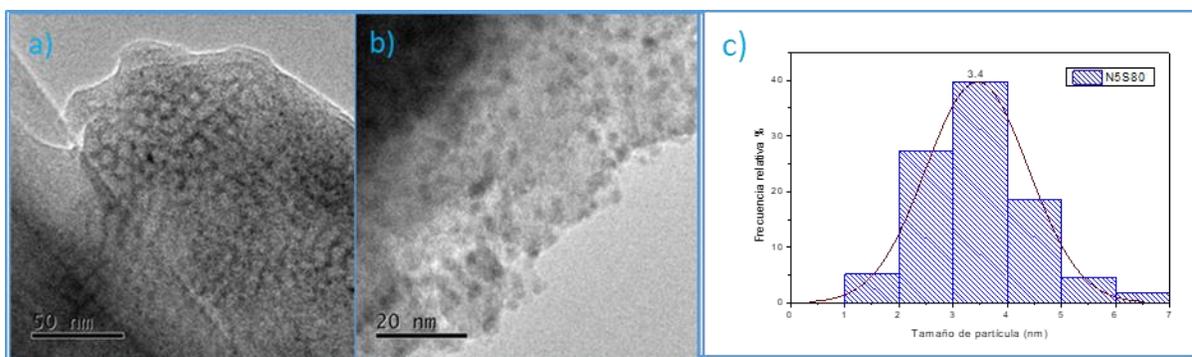


Figura 45. Micrográficas del catalizador N5S80 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c).

En la Figura 46 se muestran las micrográficas del catalizador N5S100. En la micrografía de la izquierda, se observa el ordenamiento hexagonal de los poros cilíndricos. En las micrográficas no se observa una obstrucción total de los poros por partículas de níquel en el catalizador, razón por la que su área superficial no disminuye de manera drástica como si lo hace con el catalizador N5S60. En cuanto a la distribución, se observa una mayor frecuencia relativa de partículas entre 3 y 4 nanómetros.

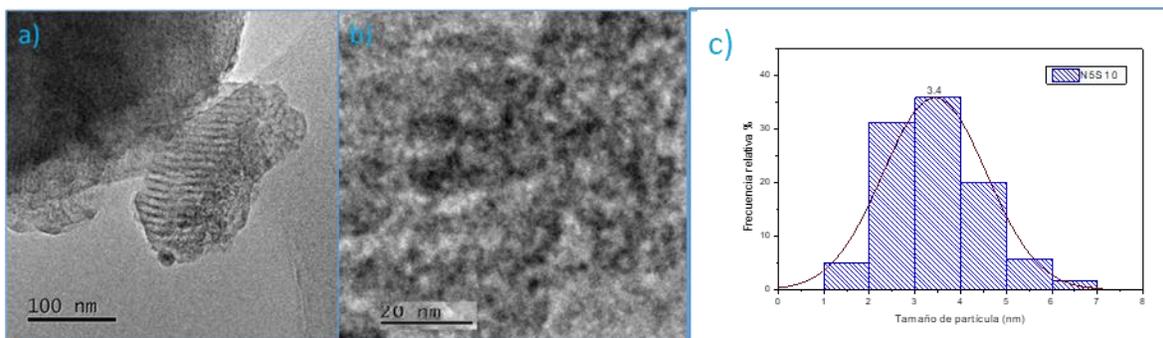


Figura 46. Micrografías del catalizador N5S100 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c).

En las micrografías del catalizador N5S120 (Figura 47) se observaron algunas partículas de níquel de mayor tamaño. En las micrografías se ven claramente los canales del soporte y las partículas dentro y fuera de estos canales. Por su parte la distribución de tamaño de partículas presentó un comportamiento similar al catalizador N5S100, donde las partículas de mayor frecuencia se observaron entre 3 y 4 nanómetros.

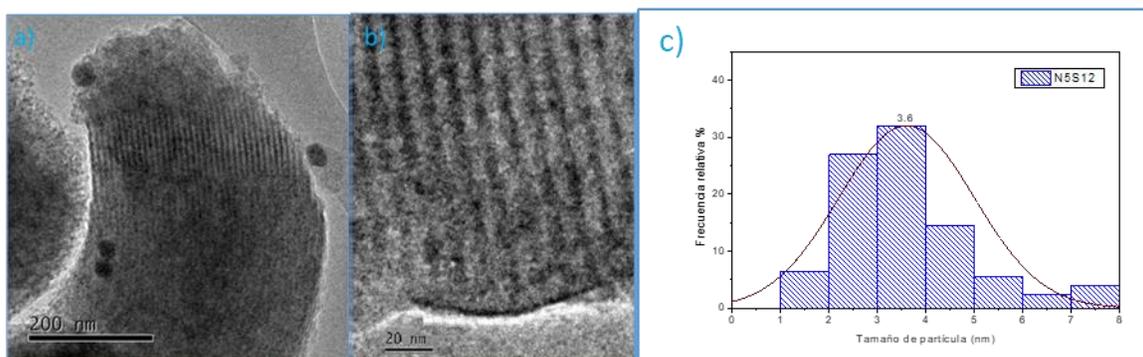


Figura 47. Micrografías del catalizador N5S120 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c).

Por último, la Figura 48 presenta las micrografías del catalizador N5M41. Los canales característicos del soporte MCM-41 se observan en la micrografía del lado izquierdo (Figura 48a), mientras que, en la micrografía del lado derecho (Figura 48b) se observa el arreglo hexagonal de los poros. En este caso, el arreglo hexagonal es de menor tamaño comparado con los catalizadores de SBA-15 debido al uso de un tensoactivo diferente para su síntesis y por consecuencia también se observa que los canales cilíndricos son más angostos. En cuanto a la distribución de partículas, se observó una mayor frecuencia relativa de partículas entre 2 y 3 nanómetros.

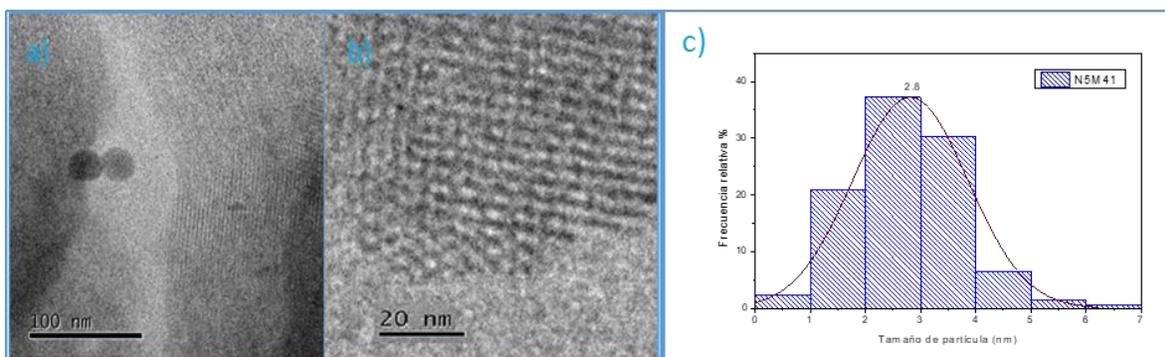


Figura 48. Micrografías del catalizador N5M41 (a-b) y distribución de tamaño de partículas de níquel (c).

En general, se observó que la morfología de los catalizadores corresponde con la morfología esperada para los materiales sintetizados. Se observaron los canales cilíndricos, así como los poros en forma de panal de abeja que corresponden a los arreglos porosos hexagonales de los materiales SBA-15 y MCM-41. Por otra parte, los catalizadores manifestaron un promedio de tamaño de partícula de níquel metálico entre 2 y 4 nanómetros que coincide con los valores obtenidos mediante difracción de rayos X de polvos de los catalizadores reducidos.

### 6.2.9. Quimisorción de oxígeno

En la Tabla 15 se presentan los resultados obtenidos de quimisorción de oxígeno de los catalizadores sintetizados con el fin de conocer la dispersión de níquel.

Tabla 15. Dispersión de níquel en los catalizadores reducidos.

Catalizador	Contenido de Níquel (%)	Dispersión de níquel (%)
N5S60	4.8	47.9
N5S80	4.9	33.9
N5S100	5.0	33.4
N5S120	5.0	29.0
N5M41	5.1	35.8

El catalizador N5S60 muestra el valor de dispersión más alto, siendo de casi un 48%. En este sentido, se manifiesta una tendencia entre el porcentaje de dispersión

de níquel y la temperatura de síntesis, donde a mayor temperatura, menor es la dispersión de níquel en el catalizador.

La dispersión se ve afectada por las propiedades texturales de los soportes. A medida que el poro aumenta el área superficial disminuye, y la deposición de níquel se realiza en sitios más cercanos, lo que favorece la aglomeración del níquel dentro y fuera de los poros como lo afirmaban las micrografías de TEM.

El catalizador N5M41 presentó una dispersión superior a la mayoría de los soportes (solamente por debajo del catalizador N5S60), que se debe a que el catalizador presenta propiedades diferentes que los catalizadores soportados en SBA-15. Si hablamos de las propiedades texturales, el catalizador N5M41 presenta una mayor área superficial que los demás catalizadores, situación que ayuda a que la dispersión del níquel en el soporte sea mayor, no obstante, al presentar un tamaño de poro muy pequeño favorece la aglomeración de níquel dentro de los poros.

### 6.3. Evaluación catalítica

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de los catalizadores en dos reacciones de hidrogenación: de anisol y de dibenzofurano.

#### 6.3.1. Reacción de HDO de anisol

Se realizó la evaluación de los catalizadores en la reacción de HDO de anisol a 280°C, 500 rpm, 33 bar de carga inicial de H<sub>2</sub>, 0.1 g de catalizador reducido y 50 mL de una solución al 5% en peso de anisol en hexadecano. En la Tabla 16 se presentan las conversiones de anisol obtenidas con cada catalizador a diferentes tiempos de reacción (0.5, 2 y 6 h). A menor tiempo de reacción la diferencia en la conversión es mayor, siendo los catalizadores N5S80 y N5S120 los catalizadores que presentan una mayor conversión de anisol a 0.5 h de reacción. Por otro lado, en dos horas de reacción, todos los catalizadores logran convertir más del 90% de anisol inicial, es decir, bajo las condiciones de reacción, todos los catalizadores de níquel estudiados son activos para la conversión de anisol. Cuando transcurren seis horas de reacción, se observa que la diferencia de conversión entre los catalizadores se reduce obteniendo al menos 97% de conversión de anisol. En este sentido, se puede decir que todos los catalizadores presentaron una conversión de anisol muy similar y que las diferencias están dentro del error experimental.

Tabla 16. Conversión de anisol a diferentes tiempos de reacción.

Catalizador	Conversión de anisol (%)		
	0.5 h	2 h	6 h
N5S60	69.8	90.8	98.2
N5S80	76.7	94.9	98.5
N5S100	66.5	91.8	98.2
N5S120	73.6	93.8	97.9
N5M41	68.0	90.1	96.9

La conversión de anisol fue buena para todos los catalizadores, sin embargo, la distribución de productos fue un poco diferente entre los catalizadores. En la Figura 49, se presentan las gráficas de la distribución de productos de la reacción de anisol con los catalizadores soportados en SBA-15.

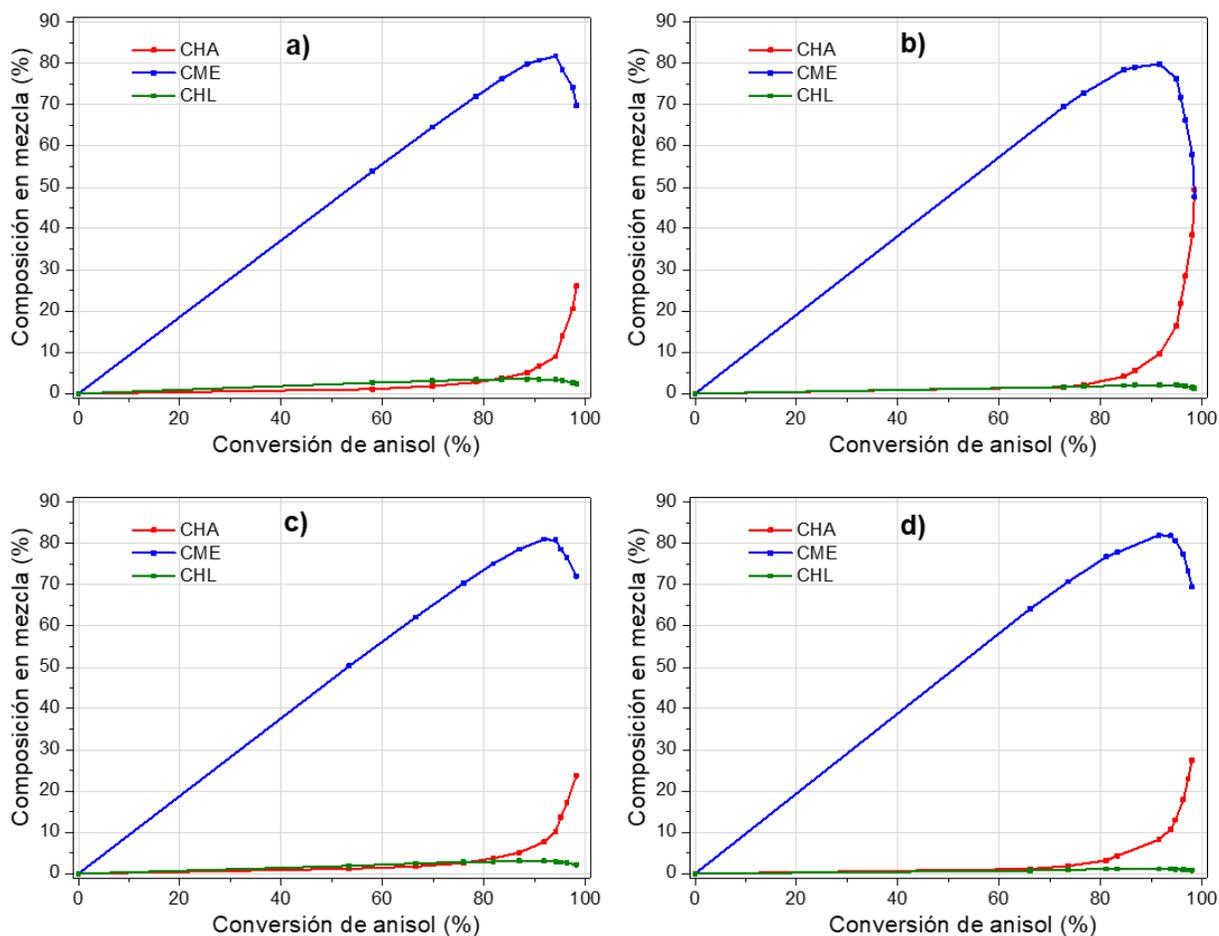


Figura 49. Seguimiento de los productos en la reacción de anisole de los catalizadores soportados en SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120.

En todos los gráficos se observa la misma tendencia. A medida que avanza la reacción el anisole se convierte en el producto intermediario ciclohexilmetiléter (CME) principalmente. El intermediario CME corresponde a la saturación total del anillo aromático con hidrógeno. Desde la primera muestra (a los 15 minutos de reacción), se observa que la concentración de CME es mayor al 50% en todos los casos, lo que indica una buena actividad hidrogenante de los catalizadores de níquel. El intermediario CME llega a un máximo de composición en la mezcla (cerca de 80% de selectividad en la mezcla) y posteriormente a este punto comienza la remoción de oxígeno en el producto intermediario, para transformar el CME en el producto desoxigenado ciclohexano (CHA).

En las gráficas de productos frente a la conversión de anisol se observa el N5S80 fue el único catalizador que presentó una mayor concentración de ciclohexano que del producto intermediario ciclohexilmetiléter.

En el caso del catalizador soportado en MCM-41 (Figura 50), ocurre un proceso muy similar, la formación del producto intermediario (CME) y su posterior reacción para la formación del producto final (CHA). A pesar de ello, las diferencias principales del catalizador soportado en MCM-41 con los catalizadores soportados en SBA-15 son que la producción del producto final CHA ocurre a menores conversiones de anisol y que la composición máxima del intermediario CME es ligeramente menor que en los catalizadores soportados en SBA-15

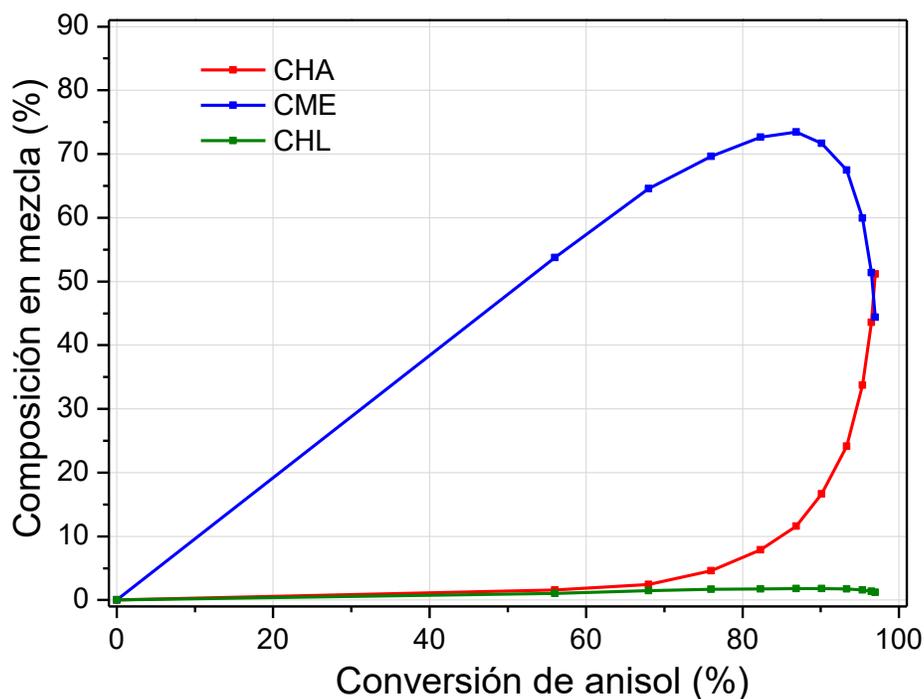


Figura 50. Seguimiento de los productos en la reacción de anisol con el catalizador N5M41.

Los principales productos (intermediario y final) en la reacción de anisol son el ciclohexilmetiléter (CME) y el ciclohexano (CHA). Considerando la abundancia del CME en la reacción y la lenta formación del CHA el mecanismo de reacción (mostrado en la Figura 18) se puede simplificar a dos reacciones (Figura 51): La primera reacción ocurre con la saturación del anillo aromático con hidrogeno, formando el

producto intermediario CME. A este paso le asignamos una constante de reacción  $k_1$  que corresponde al paso de la hidrogenación del anillo aromático del anisol. En el segundo la formación de CHA como producto final. A este paso se le asignó la constante de reacción  $k_2$  que se refiere al proceso de hidrogenación (HDO), es decir, el rompimiento del enlace O-C aromático.

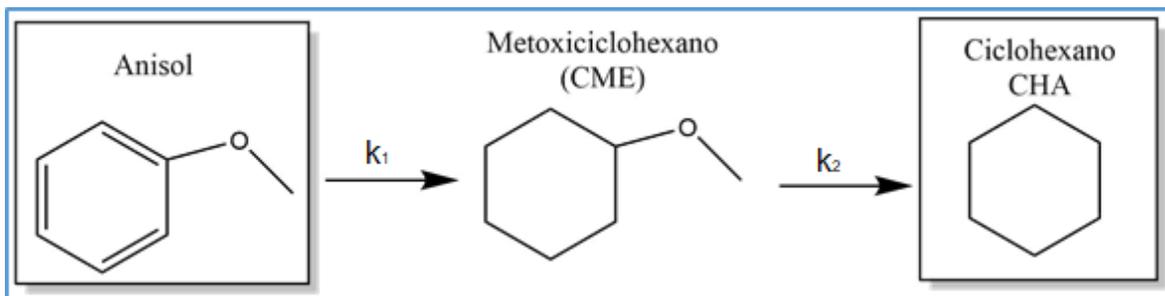


Figura 51. Esquema simplificado de la reacción de HDO de anisol.

En la Tabla 17, se presentan los valores de las constantes de reacción  $k_1$  y  $k_2$  calculadas (anexo 7) para la serie de catalizadores

Tabla 17. Constantes de reacción para HDO de anisol de cada catalizador.

Catalizador	Constante de rapidez	
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$k_2$ (h <sup>-1</sup> )
N5S60	2.98	0.076
N5S80	4.71	0.129
N5S100	2.49	0.072
N5S120	3.67	0.077
N5M41	2.78	0.159

Los valores de  $k_1$  son mucho mayores que los valores de  $k_2$ , eso concuerda con la presencia del intermediario CME. Si los valores de  $k_2$  fueran similares a los de  $k_1$ , el intermediario se observaría en menor cantidad. Por otro lado, el catalizador N5S80 es el que presentó una constante de rapidez de hidrogenación ( $k_1$ ) mayor, lo que quiere decir que produjo una mayor cantidad de intermediario en menos tiempo. El catalizador que presentó la mayor constante de reacción de HDO ( $k_2$ ) fue el N5M41

seguido por el catalizador N5S80 de la serie de catalizadores sintetizados con un soporte de SBA-15.

Por último, una forma de analizar la selectividad de productos es observando la relación de productos a un valor de conversión establecido. En la Figura 52, aparecen los gráficos de composición de productos a 95% de conversión de anisol.

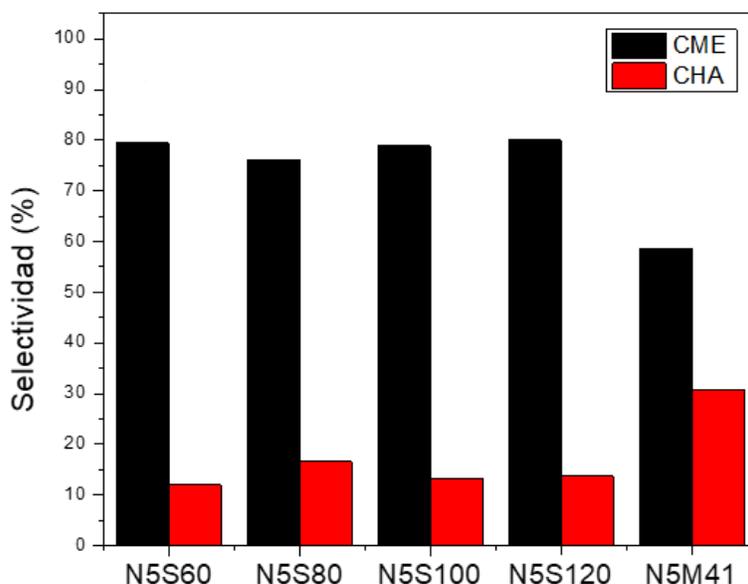


Figura 52. Productos obtenidos a una conversión del 95% en la reacción de HDO de anisol

El catalizador más selectivo hacia la formación del producto de HDO (CHA) fue el N5M41. Dicho catalizador a 95% de conversión de anisol, es el catalizador que produjo un mayor porcentaje de ciclohexano (CHA), seguido por el catalizador N5S80.

Entre los catalizadores con soporte SBA-15, no se tiene una gran diferencia en los resultados, sin embargo, se observa que el mejor catalizador de ellos fue el N5S80, porque produjo un mayor porcentaje de CHA y es más activo.

En resumen, el catalizador más activo en HDO de anisol fue N5S80, que a su vez fue el más selectivo de la familia de catalizadores SBA-15, mientras que el N5M41 es el menos activo, pero globalmente fue el más selectivo al producto desoxigenado (CHA).

### 6.3.2. Reacción de HDO de dibenzofurano

La segunda reacción estudiada en el presente trabajo fue la reacción de HDO de dibenzofurano. La reacción se realizó a 260°C durante seis horas.

El dibenzofurano (DBF) cuenta con tres anillos aromáticos, un furano unido a dos anillos de benceno. La gran cantidad de dobles enlaces que presenta la molécula facilita la conversión de DBF a cualquier intermediario con algún grado de saturación. El mecanismo de HDO de dibenzofurano se presentó en la Figura 19. Sin embargo, de acuerdo con los productos obtenidos en el presente estudio, se puede simplificar este mecanismo como se muestra en la Figura 53. La ruta principal que siguen todos los catalizadores del presente estudio parte de la hidrogenación parcial y total de uno de los anillos, posteriormente la hidrogenación total de los anillos para terminar el proceso de hidrogenación en la ruptura de un enlace C-O para formar un alcohol, el ciclohexilciclohexanol (CHCHOL).

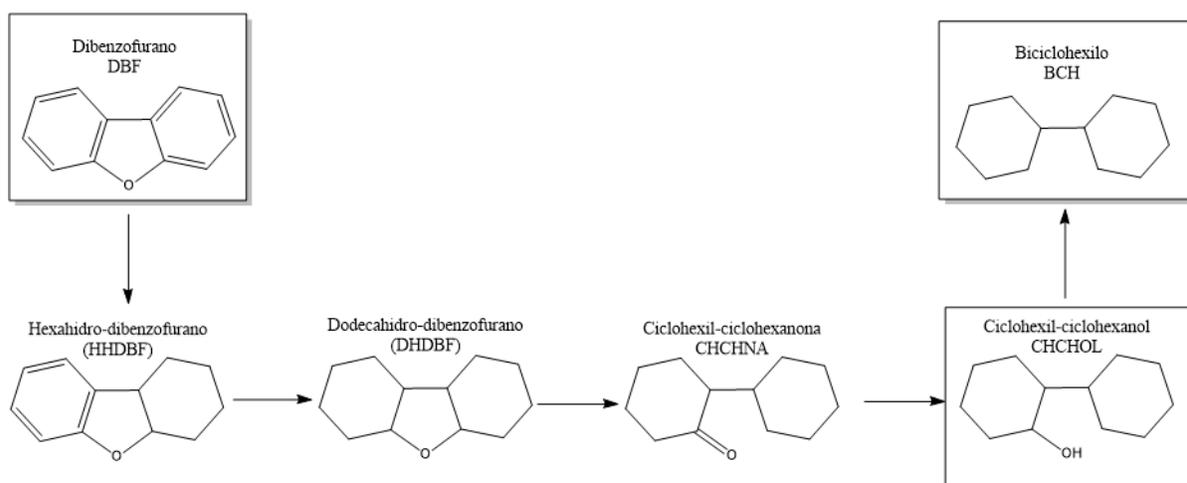


Figura 53. Productos observados en la reacción de HDO de dibenzofurano.

En la Tabla 18, se presentan las conversiones de DBF a diferentes tiempos de reacción. El catalizador N5S80 es el más activo, en media hora de reacción presentó una conversión del 97% y un lapso menor a dos horas se convirtió por completo el reactivo.

Tabla 18. Conversión de dibenzofurano a diferentes tiempos de reacción.

Catalizador	Conversión de DBF (%)		
	0.5 h	2 h	6 h
N5S60	88.1	96.2	100
N5S80	97.0	100	100
N5S100	91.5	98.1	100
N5S120	77.2	92.3	99.4
N5M41	52.4	84.1	96.2

El catalizador N5S120 tuvo una actividad considerablemente menor a los demás catalizadores soportados en SBA-15, tal es la diferencia que no alcanza la conversión de 100% después de las seis horas de reacción.

Un caso especial es el catalizador N5M41. Dicho catalizador presenta la menor actividad de la serie de catalizadores presentados, y después de las seis horas de reacción alcanza una conversión del 96.2%.

En general todos los catalizadores presentaron una alta actividad en la conversión de DBF mostrando el poder hidrogenante del níquel metálico sobre moléculas aromáticas como el dibenzofurano. Es importante que un catalizador sea activo, pero también se requiere que el catalizador sea selectivo hacia algún producto de interés.

En la Figura 54, se presenta el seguimiento de los productos en la reacción de HDO de DBF con los catalizadores soportados en SBA-15 en función de la conversión de dibenzofurano.

Se observa que la conversión de DBF desde la primera muestra (15 minutos de reacción) es muy alta, mayor al 90% para el caso de N5S80 y en general mayor al 70%. En todos los casos el producto intermediario principal es el 2-ciclohexilciclohexanol que corresponde al producto de hidrogenación de DBF. En el caso particular de N5S80, presenta una concentración del intermediario decanohidro-dibenzofurano (DHDBF) mayor al 15% en la primera medición, lo que indica que el pro-

ceso de hidrogenación ocurre de manera progresiva y no de manera global, sin embargo, es un intermediario que reacciona fácilmente para obtener el producto saturado CHCHOL.

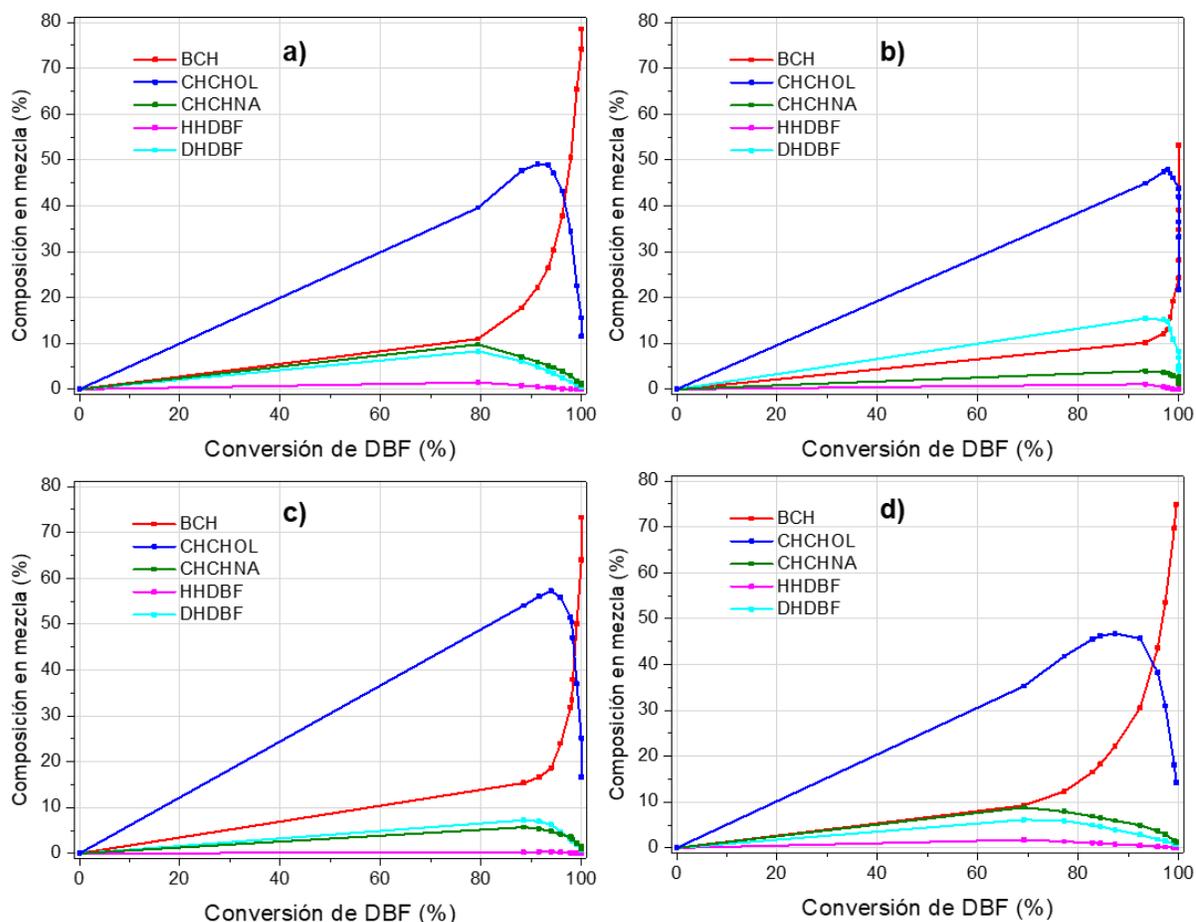


Figura 54. Seguimiento de los productos en la reacción de HDO de DBF con los catalizadores soportados en SBA-15: a) N5S60, b) N5S80, c) N5S100, d) N5S120

La cantidad del producto intermediario CHCHOL en su punto máximo no supera al 60% en los catalizadores soportados en SBA-15 siendo ligeramente mayor en el soporte N5S100.

El producto final de la reacción es el biciclohexilo (BCH). En el seguimiento de las reacciones se observa que el producto final aparece desde la primera medición (15 minutos de reacción) y que su concentración final en la mezcla de productos se encuentra entre 60 y 80% lo que hace que los catalizadores muestren buenos resultados en la hidrogenación de dibenzofurano.

El catalizador N5S80 es el catalizador con la mayor actividad, sin embargo, es el catalizador con el menor rendimiento de BCH de la serie de catalizadores de SBA-15.

En el catalizador N5M41 (Figura 55) la rapidez de reacción es menor, y en este catalizador se observa un intermediario de reacción inicial que no se observa en los demás catalizadores, el hexahidro-dibenzofurano (HHDBF). Al inicio de esta reacción (15 minutos) el producto HHDBF es el producto mayoritario, sin embargo, en la segunda medición (30 minutos) su concentración disminuye y da paso al CHCHOL que es el producto de hidrogenación. En la reacción anterior (con anisol) se había hablado de que el catalizador más selectivo para CHA era N5M41, pero que su actividad era menor a los catalizadores con soporte SBA-15. En este caso, se observa que de igual manera es el catalizador con la menor actividad hidrogenante, al presentar la menor conversión de DBF.

El catalizador N5M41 a pesar de no llevar a una conversión del 100%, es uno de los más selectivos hacia la formación del producto final BCH, consiguiendo una mayor cantidad de BCH a una menor conversión de DBF.

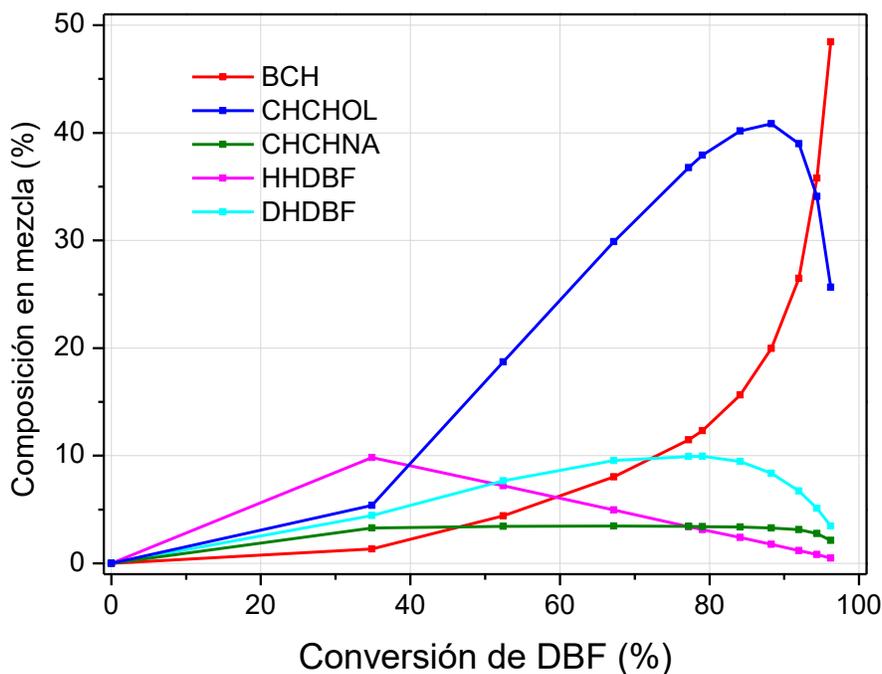


Figura 55. Seguimiento de los productos de reacción de HDO de DBF con el catalizador N5M41.

De manera análoga a la reacción de anisol, se planteó que la reacción es de pseudo-primer orden con respecto al reactivo de estudio (DBF) asumiendo que el hidrógeno se encuentra en exceso.

En la Tabla 19, se presentan los valores de las constantes de rapidez obtenidas de manera experimental en la reacción de hidrogenación en dibenzofurano, siendo  $k_1$  la constante de hidrogenación del DBF a CHCHOL y la constante  $k_2$  corresponde a la transformación de CHCHOL al producto desoxigenado biciclohexilo (BCH).

Tabla 19. Constantes de rapidez para la reacción de HDO en dibenzofurano.

Catalizador	Constante de rapidez	
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$k_2$ (h <sup>-1</sup> )
N5S60	6.414	0.278
N5S80	11.178	0.122
N5S100	9.054	0.212
N5S120	4.337	0.226
N5M41	1.690	0.108

El catalizador que presenta una mayor actividad catalítica (valor de  $k_1$ ) es el N5S80. Sin embargo, su constante de desoxigenación ( $k_2$ ) es menor que otros catalizadores soportados en SBA-15. El catalizador N5S100 presenta una constante de hidrogenación cercana a la mostrada por el catalizador N5S80. Pese a ello, el catalizador N5S100 exhibe una mayor constante de remoción de oxígeno. El catalizador con la menor conversión de dibenzofurano fue el catalizador N5M41 mientras que de los catalizadores soportados en SBA-15 fue el N5S120. Al igual que en la reacción anterior, la constante de hidrogenación es mucho mayor a la constante de remoción de oxígeno.

En cuanto a la selectividad (Figura 56), el catalizador N5S80 fue el que presentó la peor selectividad hacia el producto desoxigenado a pesar de ser el catalizador más activo.

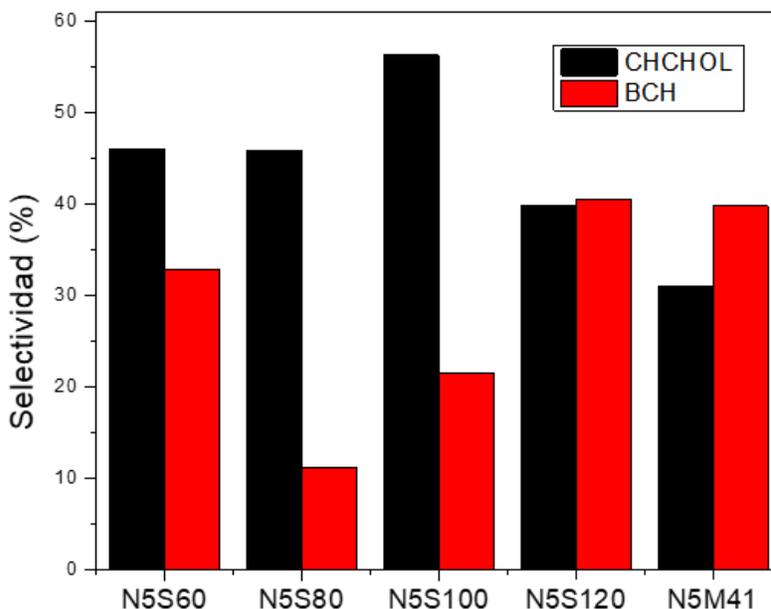


Figura 56. Productos obtenidos a 95% de conversión en la reacción de HDO de DBF.

Por su parte, los catalizadores más selectivos a la formación del producto deseado (biciclohexilo) fueron el N5M41, N5S120 y N5S60. Los dos primeros presentan una mayor selectividad hacia el producto final (cerca de 40%) en una conversión de 95% p/p de dibenzofurano mientras que el catalizador N5S60 presenta una selectividad cercana al 30%. La ventaja de utilizar catalizadores con soporte SBA-15 con respecto al MCM-41, es que la reacción se lleva a cabo en un menor tiempo, lo que disminuye considerablemente los costos de operación si se realiza en un proceso de mayor escala.

### 7. Análisis de resultados

Se analizaron los resultados obtenidos considerando principalmente las dos contribuciones del presente trabajo, la primera es la comparación del precursor de níquel utilizado en la síntesis y posteriormente la comparación entre las propiedades texturales del soporte.

#### 7.1. Efecto del precursor de níquel en el soporte

La caracterización y sobre todo la evaluación catalítica mostraron las diferencias entre el uso de nitrato de níquel y el complejo de níquel con EDTA. En difracción de rayos X de polvos, el catalizador sin EDTA (N5SNI) presentó señales intensas y bien definidas correspondientes al óxido de níquel mientras que N5S100 presentó las señales, pero no eran muy definidas. Con estos resultados, se calculó el tamaño de partícula observando que en el caso del catalizador con EDTA el tamaño de partícula era mucho menor. Además, las propiedades texturales del catalizador sintetizado con EDTA se vieron afectadas, al introducir partículas de óxido de níquel dentro de los poros se observó un efecto de disminución del área superficial del catalizador, así como una disminución en el volumen de poro.

Se realizó la evaluación catalítica de ambas muestras, observando que el catalizador con EDTA mostró una mayor actividad hacia las reacciones de HDO de anisol y dibenzofurano, obteniendo rendimientos mayores al 70% en 15 minutos de reacción.

La adición de EDTA influyó de manera positiva en el desempeño de los catalizadores. A continuación, se presentan los dos efectos principales causados por la adición de EDTA.

##### 7.1.1. La formación del complejo níquel EDTA

Se sabe que el níquel puede formar complejos con EDTA en una relación molar 1:1 debido a que la molécula de EDTA ocupa la esfera interna de coordinación del níquel al ser un ligante hexadentado. El EDTA (Figura 57) es un ligante que puede formar desde cuatro hasta seis enlaces con un metal, dependiendo del número de sitios de coordinación que presente el catión metálico.

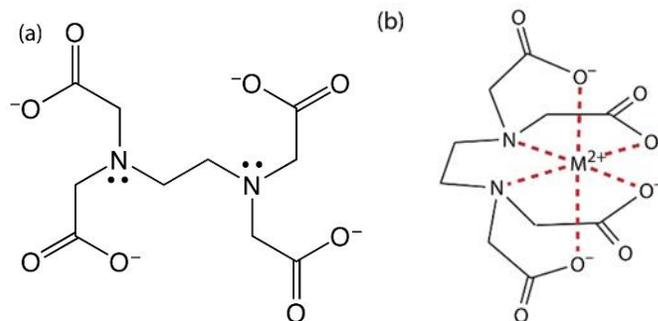


Figura 57. Estructura de EDTA: a) forma aniónica, b) en coordinación con un catión metálico [86].

Para la formación del complejo se requiere que el EDTA se encuentre en su forma aniónica ( $Y^{4-}$ ). Las especies de EDTA se encuentran en función del pH (Figura 58), siendo la especie desprotonada o aniónica la que reacciona con el níquel y para garantizar la formación del complejo se requiere un pH mayor a 9.

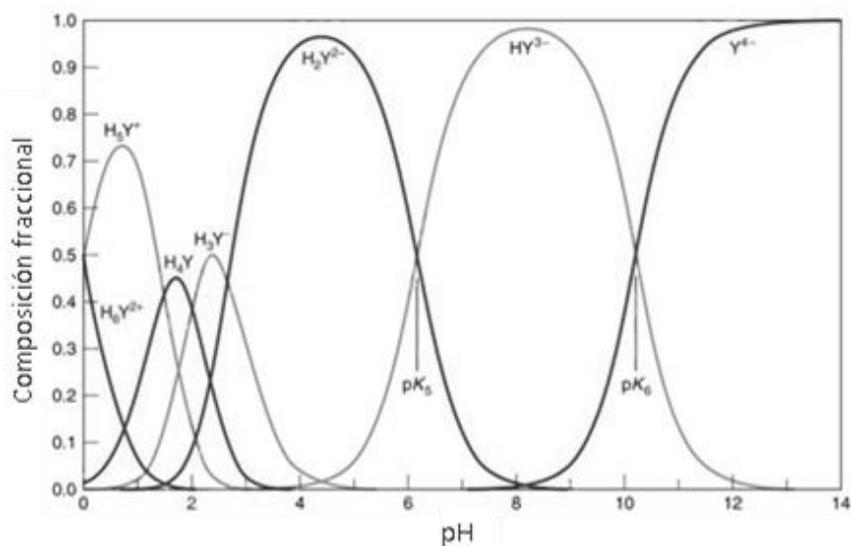


Figura 58. Diagrama de especiación de EDTA en función del pH [87].

La formación del complejo hace que sea difícil la interacción entre los átomos de níquel debido a que estos tienen un efecto estérico con el ligante EDTA. Esta situación mejora enormemente la dispersión del níquel en el catalizador, así como la disminución del tamaño de cristal de las partículas, observado mediante la ecuación de Scherrer en la técnica de difracción de rayos X de polvos.

### 7.1.2. Tamaño de las partículas

Las reacciones en catálisis heterogénea se llevan a cabo en la superficie de la fase activa. Si se tiene una mayor área superficial de la fase activa, habrá una mayor cantidad de moléculas que se adsorban y eso puede generar una mayor reactividad del catalizador. En este caso, el tamaño de cristal es un factor importante a considerar en la actividad catalítica en una cierta reacción. Cuando se tienen partículas de fase activa muy grandes, existen muchos átomos en la masa de la partícula que no están disponibles para los reactantes y la superficie activa disminuye. Por su parte, las partículas de menor tamaño además de tener mayor área superficial presentan una mayor reactividad, debido al incremento de las fuerzas de atracción de Van der Waals. Dicha reactividad se ve reflejada en la reacción, obteniendo una mejor constante de velocidad de reacción para el catalizador que tiene un menor tamaño de cristal.

### 7.2. Efecto de las propiedades texturales

La dispersión de una fase activa en un soporte mesoporoso contribuye a mejorar la actividad de los catalizadores, de este modo, las propiedades texturales de los soportes son importantes debido a que esas propiedades son otorgadas a los catalizadores.

#### 7.2.1. Temperatura de síntesis

En los soportes de SBA-15 se cambió la temperatura de síntesis desde 60 hasta 120°C y se impregnó con la misma carga de níquel. Mediante fisisorción de nitrógeno se pudieron observar las propiedades texturales de los soportes. Se observó que existe una tendencia entre la temperatura de síntesis y el tamaño de poro, a mayor temperatura, mayor es el tamaño de poro, así como la disminución de la cantidad de microporos en el soporte. Este factor se debe a un hinchamiento o expansión de las micelas del tensoactivo Pluronic P123 con el aumento de temperatura. Por otro lado, el área superficial es inversamente proporcional al tamaño de poro, pues en este caso, el catalizador sintetizado a mayor temperatura es el que presentó una menor área superficial.

El área superficial de los catalizadores tuvo una disminución importante comparada con su respectivo soporte. Ese efecto se debe a que con la adición de níquel ocurre un taponamiento de los canales porosos del soporte por partículas de níquel. Tomando en cuenta que el tamaño de cristal del óxido de níquel fue de 3 nm para cada uno de los soportes, mientras que el tamaño de poro del soporte se encontraba entre 2 y 11 nanómetros, por lo que el taponamiento a los soportes MCM41 (poro de 2.6 nm), N5S60 (5.9 nm) fue más significativo, por ende, la disminución del área superficial y del volumen total de poros fueron más evidentes en estos catalizadores.

La modificación del tamaño de poro en el catalizador no es la única diferencia observada con el aumento de la temperatura de síntesis del soporte SBA-15. Un aumento de la temperatura causa la expansión de la micela y del tamaño de poro, pero una disminución del espesor de pared que pudo observarse mediante la difracción de rayos X de ángulos bajos, así como la distorsión de la estructura cristalina. El espesor de pared es muy importante en los soportes, ya que determina propiedades mecánicas y térmicas de un catalizador. Cuando el espesor de pared es menor a dos nanómetros, el catalizador no presenta una buena estabilidad térmica ni mecánica, por lo que, el catalizador N5S120 con el espesor de pared de 1.0 nm (Tabla 10) debe presentar menor estabilidad mecánica que los demás catalizadores, mientras que los catalizadores N5M41 y N5M10 presentan una estabilidad media (2.2 nm). En este sentido los mejores catalizadores deben ser el N5S80 y N5S60.

Por otro lado, los catalizadores N5S80, N5M41 y N5S100 presentaron los picos característicos de un arreglo de poros hexagonal, sin embargo, para los catalizadores N5S60 y N5S120 se observó una ligera distorsión de la estructura. En el primer caso, la temperatura de síntesis fue tan baja que afectó la formación de la estructura, mientras que un caso similar ocurrió a 120°C donde el hinchamiento de la micela pudo ser un factor para la distorsión del arreglo hexagonal.

### 7.2.2. Efecto en la actividad catalítica

Considerando que todos los catalizadores presentan un tamaño de partícula de óxido de níquel similar, se esperaba que la diferencia en la actividad estuviera establecida por las propiedades texturales, donde el catalizador con mayor área presentara una mayor actividad.

En las reacciones catalíticas realizadas se observó que el catalizador más activo fue que se sintetizó utilizando el soporte SBA-15 preparado a 80°C y que presentó una tendencia con los catalizadores cuyos soportes se sintetizaron a una temperatura superior, sin embargo, el catalizador con el soporte SBA-15 preparado a 60°C no formó parte de la tendencia en la actividad catalítica.

En el estudio se utilizaron dos moléculas modelo para la evaluación de los catalizadores en la hidroxilación: anisol y dibenzofurano. Se esperaba que los catalizadores tuvieran una mejor actividad en la reacción de anisol considerando que se trata de una molécula de menor tamaño, además, el oxígeno se encuentra enlazado a un ciclo aromático por un lado y a un metilo por el otro, mientras que en el dibenzofurano, el oxígeno forma parte de un anillo aromático y en conjugación con dos anillos aromáticos.

El área superficial del soporte MCM41 fue la mayor indicando que se podría esperar una mayor actividad para el catalizador que utiliza este soporte. Sin embargo, la adición de níquel resultó en un taponamiento de los canales cilíndricos del material MCM-41 que se comprobó mediante fisisorción de nitrógeno donde las propiedades texturales del catalizador como el área superficial y el volumen de poro mostraron una significativa disminución, aunado a las micrografías de TEM, donde se observan las partículas de níquel dentro de los poros. En cuanto a los catalizadores con soporte SBA-15, en la reacción de hidroxilación de dibenzofurano, se observó una tendencia, donde el catalizador con una mayor área superficial, fue el catalizador que presentó una mayor actividad, una tendencia que en la reacción de anisol no se observó.

## Análisis de resultados

---

El uso de níquel como catalizador fue debido a sus propiedades hidrogenantes y su bajo costo. En la reacción de anisol el producto intermediario principal fue el ciclohexilmetiléter (CME), que es una molécula saturada en comparación con el anisol y su formación representó hasta un 80% de selectividad en mezcla en algún punto de la reacción. En esta reacción se esperaba la conversión a ciclohexano (el producto desoxigenado). No obstante, la acidez de los catalizadores no fue suficiente para una remoción total de oxígeno.

Por otro lado, en la reacción de dibenzofurano se obtuvieron una gran variedad de productos con algún grado de hidrogenación. En este sentido, el producto intermediario que se presentó en mayor porcentaje fue el ciclohexilciclohexanol, un producto que presenta saturación en los anillos aromáticos y la ruptura de un enlace entre oxígeno y carbono, para generar dos enlaces covalentes con hidrógenos. En esta reacción, el producto esperado fue el biciclohexilo (BCH), un producto deoxigenado, completamente hidrogenado, que une dos anillos de seis carbonos por medio de un enlace sigma entre un carbono de cada anillo. En este sentido, la reacción fue mucho más rápida y la formación del producto final fue mayor a un 70% para los catalizadores más selectivos soportados en SBA-15.

Las propiedades texturales del soporte afectan la actividad de los catalizadores, en algunos casos aumenta la actividad, como es el caso de la reacción de HDO de dibenzofurano donde se observó una tendencia, a mayor área superficial, mayor conversión de dibenzofurano. En la reacción de anisol no se observó esa tendencia, no obstante, la selectividad hacia el producto deoxigenado (ciclohexano) fue mayor con el catalizador N5S80 que presentó una mayor área superficial.

### Conclusiones

- \* Se preparó el soporte SBA-15, se evaluaron sus características, y se utilizó para preparar catalizadores de níquel (5% en peso) utilizando dos precursores para la síntesis de catalizadores. De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador N5S100 (catalizador sintetizado a partir del complejo  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ ) mostró una mayor dispersión y un menor tamaño de cristal de óxido de níquel lo que resultó en una mejor actividad que el catalizador N5SNI (preparado a partir de nitrato de níquel). A partir de este resultado se optó por el uso del precursor  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  para la síntesis de una nueva serie de catalizadores.
- \* Se sintetizaron una serie de soportes de SBA-15 modificando la temperatura de maduración en la síntesis (60, 80, 100, 120°C), observando que las propiedades texturales fueron afectadas por la temperatura de síntesis. El tamaño de poro aumentó conforme aumentó la temperatura de síntesis, mientras que el área superficial del soporte disminuye debido al mismo efecto.
- \* Con la caracterización de los soportes se demostró que se obtuvo la geometría hexagonal del material mesoporoso y que la adición de níquel provocó diversos efectos al material: la disminución del área superficial con respecto al soporte, una aglomeración de níquel en los canales del soporte y una ligera distorsión de la estructura.
- \* En cuanto a la actividad, se observó que el catalizador N5M41 (catalizador que presentó menor tamaño de poro) fue el que presentó la menor actividad en ambas reacciones comparado con los catalizadores soportados en SBA-15. Esto se puede atribuir a que las propiedades del soporte son diferentes debido a su proceso de síntesis. Por una parte, se observó que el catalizador N5M41 contiene una menor cantidad de sitios ácidos que influyen en la actividad del catalizador y por otro lado, el tamaño de poro del catalizador es tan pequeño que la partícula de níquel genera un taponamiento de poros lo que dificulta la difusión de las moléculas de los reactantes y productos dentro de los canales disminuyendo la actividad.

- \* La serie de catalizadores sintetizados con el precursor  $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$  presentaron buenos resultados en la conversión de moléculas modelo en la reacción de HDO.
- \* En cuanto a la actividad de la serie de catalizadores sintetizados con soportes de SBA-15 podemos concluir que las propiedades texturales fueron un factor determinante en la reacción de HDO de dibenzofurano. El catalizador con mayor área superficial (N5S80) fue el catalizador que mostró una mayor actividad, no así selectividad hacia productos desoxigenados. En cuanto a la serie, se observó una tendencia, a mayor área superficial, mayor la actividad catalítica en la reacción de HDO de dibenzofurano, aunque en la reacción de HDO de anisol no se observó la tendencia, únicamente una mayor selectividad del catalizador N5S80.
- \* En la reacción de anisol, nuevamente el catalizador N5S80 fue el catalizador más activo hacia la reacción de hidrogenación del anillo aromático, sin embargo, la remoción de oxígeno en las moléculas modelo no supero el 50% al final de la reacción.
- \* Los catalizadores en general muestran dos tipos de sitios útiles para las reacciones presentadas, el primero son los sitios activos de níquel que ayudan con la hidrogenación de los anillos aromáticos, esa hidrogenación depende de la dispersión de níquel en el catalizador, así como el área superficial, mientras que la remoción de oxígeno se rige por los sitios ácidos del catalizador.
- \* Se puede concluir que la adición de EDTA como ligante del níquel, mejora la actividad de los catalizadores en reacciones de HDO y con respecto a los resultados obtenidos, el soporte SBA80 presenta las mejores características, desde una estructura hexagonal porosa bien definida hasta un buen espesor de pared que lo hace térmica y mecánicamente estable. Además, con la adición de níquel disminuye en menor proporción su área superficial y volumen de poro (con respecto a los demás catalizadores). Mientras que en la evaluación catalítica presentó una mayor actividad en ambas reacciones de HDO y mayor selectividad hacia biciclohexilo en la reacción de HDO de dibenzofurano.

### Referencias

- [1] Sankaranarayanan T. Beranguer A., Ochoa H. C., Moreno H., Prabhas J., Coronado J. M., Serrano D. P., Pizarro P. "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties" *Catalysis Today* 243 (2015) 163-172.
- [2] De la Fuente A., Olivera B., Arredondo O., Hayrikyan T., Castillo M., Escamilla O., Garduño J., Guzmán S., Lano M. "Las actividades extractivas en México: Estado actual" *Fundar* (2017) 234.
- [3] Oasmaa A., Czernik S. "Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils – State of the Art for the End Users" *Energy Fuel* 13 (1999) 914-921.
- [4] Mohan D. Pittman C. U., Steele P. H. "Pyrolysis of wood/Biomass for Bio-oil: A critical Review" *Energy Fuels* 20 (2006) 848-889.
- [5] Luo Z. Wang S., Liao Y., Zhou J., Gu Y., Cen K. "Reserch on biomass fast pyrolysis for liquid fuel" *Biomass Bioenergy* 26 (20034) 455-462.
- [6] Si, Z., Zhang X., Wang C., Ma L., Dong R. "An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds" *Catalysts* 7 (2017) 169.
- [7] Elliott D. C., Hart T. R. "Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil" *Energy Fuels* 23 (2009) 631–637.
- [8] Runnebaum R. C., Nimmanwudipong T. "Catalytic conversion of anisole: Evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen" *Catalysis Letter* 141 (2011) 817-820.
- [9] Hong Y.K., Lee D. W, Eom H. J., Lee K. Y. "The catalytic activity of Pd/WO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrodeoxygenation of guaiacol" *Applied Catalysis. B* 150-151 (2014) 438-445.
- [10] Ballesteros D., Infantes A., Rodriguez M, "Incorporation of molybdenum into Pd and Pt catalysts supported on commercial silica for hydrodeoxygenation reaction of dibenzofuran" *Applied Catalysis A, General* 547 (2017) 86-95.
- [11] Zhang X., Tang W., Zhang Q., Wang, Ma L. "Hydrocarbons production from lignin-derived phenolic compounds over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst" *Energy Procedia* 105 (2017) 518-523.
- [12] Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I. "Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates" *Materials Letters* 56 (2002) 93-96.
- [13] Dincer I., Yildiz I. "Comprehensive Energy Systems: Energy Fundamentals" Elsevier (2018) 5540.

- [14] Grafton R. Q., Kompas T., Van Long N. "Substitution between biofuels and fossil fuels: Is there a Green paradox?" *Journal of Environmental Economics and Management* 64 (2012) 328-341.
- [15] PEMEX Producción de hidrocarburos líquidos (2019) Consultado el 8 de mayo de 2019 en [http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro\\_esp.pdf](http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro_esp.pdf).
- [16] Solís C., Sheinbaum C. "Energy consumption and greenhouse gas emission trends in Mexican road transport" *Energy for sustainable development* 17 (2013) 280-287.
- [17] Speight J. G., Özüm B. "Petroleum refining processes" Marcel Dekker Inc (2002).
- [18] Catalán H., Sánchez L. "Prospectiva del consumo de energía y su impacto en las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI). El caso de México" *Economía informa UNAM* 360 (2009) 6-21.
- [19] Perin G., Jones P. R. "Economic feasibility and long-term sustainability criteria on the path to enable a transition from fossil fuels to biofuels" *Current Opinion in Biotechnology* 57 (2019) 175-182.
- [20] Alvarez M. C. "Biocombustibles: Desarrollo histórico-tecnológico" UNAM (2009) 63-89.
- [21] Salinas C. E., Gasca Q. V., "Los biocombustibles" *El cotidiano* 157 (2009) 75-82.
- [22] Ganduglia F. "Manual de biocombustibles" ARPEL (2009) 206.
- [23] Luque R., Campelo J. M., Clarck J. H., "Handbook of biofuels production: Processes and technologies" Woodhead publishing series in energy (2011) 659.
- [24] Dutta K., Daverey A., Lin J. G. "Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation" *Renewable Energy* 69 (2014) 114-122.
- [25] Abdullah B., Faua'ad S. A., Shokravi Z., Ismail S., Kassim K. A., Mahmood A. Z., Aziz M. A. "Fourth generation biofuels: A review on riskx and mitigation strategies" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 107 (2019) 37-50.
- [26] Abril A., "Etanol a partir de biomasa lignocelulósica" ICIDCA (2010) 101.
- [27] Kaylen, M., Van Dyne, D. L., Choi, Y. S., Blase M. "Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks". *Bioresource Technology*. 72 (2000) 19-32.
- [28] William P. M., Doherty O.S., "Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers" *Industrial Crops and Products* (2011) 259-276.
- [29] De Circe E. V., Gonzalez J. A. "Biología: La ciencia de la vida" 2da ed. McGraw Hill México (2012) 449.

- [30] Millett M.A.; Baker, A. J., Satter L.D., "Pretreatments to enhance chemical, enzymatic and microbiological attack of cellulosic materials". *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5, (1975) 193-219.
- [31] Cowling E.B. "Physical and chemical constraints in the hydrolysis of cellulose and lignocellulosic materials" *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 163-181.
- [32] Joliveta, C.; Guillet, B.; Karroumb, M.; Andreux, F.; Bernoux, M. & Arrouaysa, D. "Les phénols de la lignine et le  $^{13}\text{C}$ , traceurs de l'origine des matières organiques du sol". *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences* 333 (2001) 651-657.
- [33] Kärkäs M. D., Matsuura B. S., Monos T. M., Magallanes G., Stephenson C. R. "Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future" *Org. Biomol. Chem.* 14 (2016) 1853-1914.
- [34] Piñeiros C. Y., "Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica: algunas experiencias de investigación en Colombia" UTADCO, Bogotá, (2014) 335.
- [40] Ramos C. A. "Medio ambiente: Calidad ambiental" 7 ed. Ediciones Universidad de Salamanca (2002) 368.
- [35] Kakaei K, Esrafil M. D., Ehsani A. "Introduction to catalysis" *Graphene Surface-Particles catalysts* (2019) 1-21.
- [36] Parshall G. W., Ittel S. D., "Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes" 2 ed. Wiley (1980) 356.
- [37] Ramos C. A. "Medio ambiente: Calidad ambiental" 7 ed. Ediciones Universidad de Salamanca (2002) 368.
- [38] Brown T. L., Lemay J. H., "Química: La ciencia central" 12° edición Ed. Pearson (2014).
- [39] Petrucci R. H., Herring F. G., "Química general" 10° edición Ed. Pearson (2011) 1432.
- [40] Liang R., Hu A., Hatat-Fraile M., Zhou N. "Fundamentals on adsorption, membrane filtration and advanced oxidation processes for water treatment" In Hu A., Apblett. *Nanotechnology for water treatment and purification* 1 ed. Springer (2014) 1-45.
- [41] Yang L., Qi Y., Yuan X., Shen J., Kim J. "Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ " *Journal Molecular Catalysis A* 229 (2005) 199-205.
- [42] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism" *Nature* 359 (1992) 710-712.

- [43] Hamoundi S., Belkacemi K. "Cubic Mesoporous Silica with Tailored Large Pores" *Journal of Porous Materials* 11 (2004) 47–54.
- [44] Izquierdo J. F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C. "Cinética de las reacciones químicas" 16 ed. Edicions Universitat de Barcelona (2004) 310.
- [45] Jazi M., E. "Catalytic esterification of benzil alcohol with acetic acid by zirconia-loaded on mesoporous material" Tesis de maestría Universidad tecnológica de Malasia (2010) 76.
- [46] Arquero J. E., "Acilación de 2-metoxinaftaleno sobre catalizadores híbridos zeolíticos mesoestructurados" Tesis de licenciatura Universidad Rey Juan Carlos (2009) 74.
- [47] Selvam P., Bhatia S. K., Sonwane C. G. "Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (2001),3237-3261.
- [48] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F. Stucky G. D. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores" *Science* 279 (1998) 548-552.
- [49] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F. Stucky G. D. "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures" *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024-6036.
- [50] Schüth F. "Ordered mesoporous Materials-State of the art and prospects" *Studies in Surface Science and Catalysis* 135 (2001) 1-12.
- [51] Mortensen K., Brown W. "Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solution. The influence of Relative Block Size" *Langmuir* 15 (1999), 4128-4135.
- [52] Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994 "Contaminación atmosférica: Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles" (1994).
- [53] Tan Q., Wang G., Long A., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D. E. "Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole" *Journal of Catalysis* 347 (2017) 102-115.
- [54] Teles C. A., Rabelo R. C., Jabobs G., Davis B. H., Resasco D. E., Noronha F. B. "Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported catalysts: The effect of metal type on reaction mechanism and catalyst deactivation" *Chem. Catal. Chem.* 9 (2017) 2850-2863.

- [55] Jiang Z., Wan W., Lin Z., Xie J., Chen J. G. "Understanding the role of M/Pt (111) (M=Fe, Co, Ni, Cu) Bimetallic surfaces for selective hydrodeoxygenation of furfural" *ACS Catalysis* 7 (2017) 5758-5765.
- [56] Feng H., Zheng J., Luo X., Du J., Roldan A., Leoni S., Yuan Y. "Product tunable behavior of carbon nanotubes-supported Ni-Fe catalysts for guaiacol hydrodeoxygenation" *Applied Catalysis A: General* 529 (2017) 20-31.
- [57] Robinson A., Ferguson G. A., Gallagher J. R., Cheah S., Beckam G. T., Schaidle J. A., Hensley J. E., Medlin J. W. "Enhanced hydrodeoxygenation of m-cresol over bimetallic Pt-Mo catalysts through an oxophilic metal-induced tautomerization pathway" *ACS Catalysis* 6 (2016) 4356-4368.
- [58] Gbadamasi T., Hussein T., Hwei L., Yusef A., Sudarsanam P., Bhargava S., Bee S., Abd B., "Promising Ni/Al-SBA-15 catalysts for hydrodeoxygenation of dibenzofuran into fuel grade hydrocarbons: synergetic effect of Ni and Al-SBA-15 support" *Royal Society of Chemistry Advanced* 6 (2016) 25992-26002.
- [59] Yakovlev V. A., Bykova M. V., Khromova S. A. "Stability of nickel containing catalysts for hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis products" *Catalysis in Industry* 4 (2012) 662-667.
- [60] Bu Q., Lei H., Zacher A. H., Wang L., Ren S., Liang J., Wei Y., Liu J., Tang J., Zhang Q. "A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis" *Bioresource Technology* 124 (2012) 470-477.
- [61] Deepa A. K., Dhepe P. L. "Function of metals and supports on the hydrodeoxygenation of phenolic compounds" *Chem Plus Chem* 79 (2014) 1573-1583.
- [62] Mortensen P. M., Grunwaldt J. D., Jensen P. A., Jensen A. D. "Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil" *ACS Catalysis* 3 (2013) 1774-1785.
- [63] Mäki-Arvela P., Murzin D. Y. "Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: From fundamental studies towards industrial applications" *Catalysts* 7 (2017) 265
- [64] Sankaranarayanan T. M., Berenguer A., Ochoa C., Moreno I., Prabhas J., Coronado J. M., Serrano D. P., Pizarro P. "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties" *Catalysis Today* 243 (2015) 163-172.
- [65] Yang Y., Ochoa C., de la Peña V. A., Pizarro P., Coronado J. M., Serrano D. P. "Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental* 145 (2014) 91-100.
- [66] Klimova T., Esquivel A., Reyes J., Rubio M., Bokhimi X., Aracil J. "Factorial desing for the evaluation of the influence of synthesis parameter upon the textural and structural

properties of SBA-15 ordered materials” *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 331-343.

[67] Mortensen P. M., Grunwaldt J. D., Jensen P. A., Jensen A. D. “Influence on nickel particles size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO<sub>2</sub>” *Catalysis Today* 259 (2016) 277-284.

[68] Mendez F. J., Bastardo E., Betancourt P., Paiva L., Brito J. L. “NiMo/MCM-41 Catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls” *Catalysis Letters* 143 (2013) 93-100.

[69] Vargas H. Flores M. A., Puente I., Solís D. A., Gómez A., Díaz G., Klimova T. E. “Supported nickel catalysts for anisole hydrodeoxygenation: Increase in the selectivity to cyclohexane” *Catalysis Today* (2019) doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.057.

[70] Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniowska T. “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity” *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.

[71] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. “Adsorption of gases in multimolecular layers” *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

[72] Barret E., Joyner P. H., Halenda P. P., “The determination of pore column and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms” *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-380.

[73] Chang R. “Fundamentos de química” 10° ed McGraw Hill (2010).

[74] Patterson A. L. “The Scherrer Formula for X-ray particle size determination” *Physical review* 56 (1939) 978-982.

[75] “Difracción de rayos X” Universidad politécnica de Cartagena Consultado el 10 de abril de 2019 en [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf).

[76] Fenelonov V. B., Romannikov V. N., Derevyankin A. Y. “Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc) using low-angle XRD and adsorption data” *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 57-72.

[77] Workman J., Springsteen A. W. “Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners” 1 ed. Academic Press Limited (1998) 540.

[78] Delanny F. “Characterization of heterogeneous catalysts (chemical industries)” Marcel Dekker Inc (1984).

- [79] Vazquez J., Damborenea J. "Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos" CSIC Madrid (2000) 635.
- [80] Tortora J., Funke R., Case C. L. "Introducción a la microbiología" 9° ed Editorial medica panamericana (2007) 923.
- [81] Goldstein J., Newbury G. "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis 3° ed Springer Us (2003).
- [82] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. "Principios de análisis instrumental" Ed. McGraw Hill, 5ª ed., 2001.
- [83] "Microscopía electronica de transmisión" Universitat politécnica de Valencia. Consultado el 10 de abril de 2019 en <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>.
- [84] Egerton R. F. "Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM" Springer (2005) 202.
- [85] Huo Q., Leon R., Petroff P. M., Stucky G. D. "Mesostructure desing with germini surfactants: SUpercege formation in a three-dimensional hexagonal array" Science 268 (1995) 1324-1327
- [86] Morales N., Pal U., Galeazzi R., Sandoval A. "Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures" RSC Advances 4 (2014) 41099-41110.
- [87] Lindsay W. L. "Chemical equilibria in soils" Ed Wiley (1979) 449.

### Anexos

#### Anexo 1. Cálculos para la impregnación de 5% p/p de níquel

Los cálculos de la impregnación de níquel se realizaron a partir del volumen de impregnación de cada soporte. El volumen de impregnación indica la cantidad de solución que satura el volumen de los poros del soporte. El níquel se impregna mediante un precursor en solución, es decir, se deben hacer los cálculos para que dentro del volumen de impregnación se tenga el 5% p/p de níquel.

$$1g \text{ de catalizador} = 0.05 g \text{ de Ni} = 0.95g \text{ de soporte}$$

$$Xg \text{ de Ni} = \frac{0.05 g \text{ Ni} * 1g \text{ soporte}}{0.95g \text{ soporte}} = 0.05263 g \text{ de Ni}$$

Los gramos de níquel se pasan a mol

$$0.05263 g \text{ de Ni} * \frac{1 \text{ mol de Ni}}{58.69g \text{ Ni}} = 0.0008967 \text{ mol de Ni}$$

Con este valor se obtienen los moles de nitrato de níquel y EDTA utilizados para la impregnación de Ni

Peso molecular Nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79 \text{ g/mol}$

$$0.0008967 \text{ mol de Ni} * \frac{290.79 g \text{ de Ni} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}} = 0.26075g \text{ de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Peso molecular EDTA = 292.24g/mol y considerando una relación 1:1

$$0.0008967 \text{ mol EDTA} * \frac{292.24 g \text{ de EDTA}}{1 \text{ mol de EDTA}} = 0.26205g \text{ de EDTA}$$

Considerando el primer catalizador (N5S60) donde el volumen de impregnación es 2.4 mL/g y considerando la preparación de 20 mL de solución con la concentración deseada de níquel, tenemos lo siguiente:

Calculo de precursor de níquel para 20 mL de solución

$$\frac{0.26075g \text{ de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O * 20 \text{ mL}}{2.4 \text{ mL}} = 2.1729g \text{ de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Calculo de precursor de EDTA para 20 mL de solución

$$\frac{0.26205g \text{ de EDTA} * 20 \text{ mL}}{2.4 \text{ mL}} = 2.1838g \text{ de EDTA}$$

En la Tabla 20 se encuentra la información de la cantidad de nitrato de níquel y EDTA utilizado para impregnar cada catalizador con respecto a su volumen de impregnación.

*Tabla 20 Precursores utilizados para preparar 20mL de solución.*

Catalizador	Volumen de impregnación	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)	EDTA (g)
<b>N5S60</b>	2.4	2.1729	2.1838
<b>N5S80</b>	2.6	2.0057	2.0157
<b>N5S100</b>	2.8	1.8625	1.8718
<b>N5S120</b>	2.8	1.8625	1.8718
<b>N5M41</b>	2.8	1.8625	1.8718

### Anexo 2. Cálculos para obtener el espesor de pared

Para el cálculo del espesor de pared se utilizó el método desarrollado por Felonov y colaboradores en 1999 [76]. La fórmula que representa el parámetro de celda hexagonal es la siguiente:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Donde h,k,l son los índices de Miller, a es el parámetro de y d es la distancia interplanar de la celda.

El pico más intenso en la muestra es el índice (100) que al sustituir los valores en la ecuación anterior se simplifica de la siguiente manera:

$$a = \frac{2 * d}{\sqrt{3}}$$

Utilizaron los patrones de difracción de ángulos bajos obtenidos para cada catalizador, podemos obtener el ángulo del plano (100) de cada catalizador. Tomando como ejemplo el catalizador N5S60, donde el ángulo  $2\theta$  es 1.01 para el plano (100). Con la ley de Bragg podemos calcular la distancia interplanar de la celda unitaria del catalizador:

El ángulo está en  $2\theta$ , así que debe dividirse entre dos para meterlo en la ecuación

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{0.154 \text{ nm}}{2\text{sen}\left(\frac{1.01}{2}\right)} = 8.74 \text{ nm}$$

Una vez obtenida la distancia interplanar se calcula el parámetro de celda.

$$a = \frac{2 * d}{\sqrt{3}} = \frac{2 * 8.74}{\sqrt{3}} = 10.1 \text{ nm}$$

Por último, se resta el diámetro de poro para conocer el espesor de pared de cada catalizador

$$\sigma = a - Dp = 10.1 \text{ nm} - 6.1 \text{ nm} = 4.0 \text{ nm}$$

En la Tabla 21 se muestran los valores de espesor de pared para cada catalizador

Tabla 21. Cálculo del espesor de pared.

Catalizador	Angulo (2θ)	Distancia interplanar	Parámetro de celda (a)	Diámetro de poro (nm)	Espesor de pared (nm)
<b>N5S60</b>	1.01	87.39	10.1	6.1	4.0
<b>N5S80</b>	0.94	93.90	10.8	7.5	3.3
<b>N5S100</b>	0.89	99.17	11.5	9.3	2.2
<b>N5S120</b>	0.84	106.35	12.3	11.3	1.0
<b>N5M41</b>	45.71	39.58	4.6	2.3	2.3

## Anexo 3. Tarjeta de difracción de rayos X de polvos

01-071-1179

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

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

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

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 4.178(1)Å AuthCell Vol: 72.93Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 18.23 ]  
 Density [ Dcalc: 6.803g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 6.8g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(10) = 999.9(0.0003, 10)  
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.016

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

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

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

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

Atomic Coordinates:

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

Pearson: cF8.00 Prototype Structure: Na Cl Prototype Structure (Alpha Order): Cl Na

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

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

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

References:

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

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

01-071-1179

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

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

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

### Anexo 4. Cálculo del tamaño de cristal

Mediante el uso de la ecuación de Scherrer se puede determinar el tamaño promedio del cristal de óxido de níquel de los catalizadores utilizando el patrón de difracción de rayos X de polvos.

La ecuación es la siguiente:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

- D es el tamaño promedio del cristal
- K es un factor adimensional de valor 0.9
- $\lambda$  es la longitud de rayos X incidentes (1.54 Å)
- $\beta$  es un parámetro que representa el ensanchamiento de la señal de difracción, calculado de la ecuación:  $\beta = B - b$ ; donde B es el ancho de pico a la altura media y b es un factor de corrección (0.12)
- $\theta$  es el ángulo de radiación de rayos X con respecto al plano de la muestra.

En la tabla 22 se adicionan los valores de las variables y el tamaño de cristal de cada catalizador.

Tabla 22. Cálculos del tamaño de cristal.

Catalizador	Ancho de pico a la altura media	Angulo ( $\theta$ )	Tamaño de cristal (Å)
<b>N5S60</b>	3.03	43.03	29.2
<b>N5S80</b>	3.07	42.61	28.9
<b>N5S100</b>	2.64	42.72	33.9
<b>N5S120</b>	2.91	43.21	30.6
<b>N5M41</b>	3.48	42.86	25.4

### Anexo 5. Cálculo de la energía de borde

La energía de borde se calculó a partir de los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis. En la gráfica se observa una señal asociada al níquel octaédrico. Esa señal presentada entre 200 y 400nm es característica del óxido de níquel.

Mediante una extrapolación de la pendiente hacia un valor de cero en el eje de las abscisas (Figura 59) se puede conocer la energía de borde del catalizador. Utilizando como ejemplo el catalizador N5S60, observamos de forma gráfica y mediante un tratamiento de datos el valor de la longitud de onda.

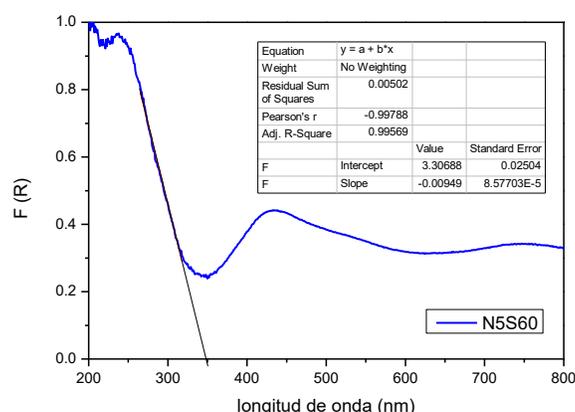


Figura 59. Calculo de la energía de borde del catalizador N5S60.

Mediante la ecuación de Planck podemos pasar de longitud de onda a energía considerando también la conversión de unidades a eV.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4.1356 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \left( \frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{\text{s}} \right)}{(3.48 \times 10^{-7} \text{ m})} = 3.56 \text{ eV}$$

La Tabla 23 contiene la longitud de onda y la energía de borde de cada catalizador.

Tabla 23. Calculo de la energía de borde de los catalizadores.

Catalizador	Longitud de onda (nm)	Energía de borde (eV)
<b>N5S60</b>	348	3.56
<b>N5S80</b>	336	3.68
<b>N5S100</b>	350	3.54
<b>N5S120</b>	355	3.49
<b>N5M41</b>	363	3.41

### Anexo 6. Cálculo del consumo de hidrógeno

Para el cálculo de consumo de hidrógeno se considera la carga nominal del níquel en los catalizadores, obtenida mediante la técnica semicuantitativa SEM-EDX.

Considerando que la carga del catalizador N5S60 es de 4.8% de níquel por gramo de catalizador, realizamos los siguientes cálculos:

$$0.048g \text{ de Ni} \left( \frac{1 \text{ mol de Ni}}{58.69 \text{ g de Ni}} \right) = 8.17 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni}$$

Considerando que una mol de níquel reacciona con una mol de H<sub>2</sub> y que un gas ideal ocupa 22.4L por mol, tenemos lo siguiente:

$$8.17 \times 10^{-4} \text{ mol de Ni} \left( \frac{22.4 \text{ L}}{1 \text{ mol de H}_2} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 18.32 \text{ mL}$$

Se obtienen 18.3 mL/ g de catalizador. Para conocer el grado de reducibilidad se utiliza el cociente del consumo experimental entre el consumo teórico obtenido anteriormente.

$$\left( \frac{17.5 \text{ mL}}{18.3 \text{ mL}} \right) = 0.96$$

Los resultados de la Tabla 24 corresponden al grado de reducibilidad de cada catalizador.

Tabla 24. Cálculo del grado de reducibilidad.

Catalizador	Carga de Níquel (%)	Consumo de H <sub>2</sub> experimental (mL/g)	Consumo de H <sub>2</sub> teórico (mL/g)	Grado de reducibilidad (α)
<b>N5S60</b>	4.8	17.5	18.3	0.96
<b>N5S80</b>	4.9	17.8	18.7	0.95
<b>N5S100</b>	5.0	17.6	19.1	0.92
<b>N5S120</b>	5.0	17.7	19.1	0.93
<b>N5M41</b>	5.1	18.5	19.5	0.95

## Anexo 7 Cálculo de las constantes de reacción.

Para las constantes de reacción consideramos que un modelo donde la hidrogenación del anillo ocurre en un solo paso, además de que se sigue una reacción de pseudo orden uno, debido a un exceso de uno de los reactivos ( $H_2$ ) y que no cambia su concentración significativamente hasta el final de la reacción.

De tal manera, el reactivo que se considera es la molécula de estudio (anisol y dibenzofurano respectivamente).

Los cálculos se hicieron mediante iteraciones en Origin, considerando la ecuación de velocidad de orden uno para el reactivo inicial para la primera constante:

$$[Anisol] = [Anisol]_0 e^{-k_1 t}$$

En el caso de la constante de desoxigenación, se utilizó la concentración del producto intermediario considerando que la concentración era abundante y la constante  $k_1$  obtenida anteriormente:

$$[CME] = [CME]_0 e^{k_2 t} + \frac{k_1 [Anisol]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

La constante de hidrogenación  $k_1$  se calcula a partir de la desaparición de anisol (Figura 60a) mientras que la constante de desoxigenación  $k_2$  se calcula a partir del cambio de la concentración del producto intermediario (Figura 60b).

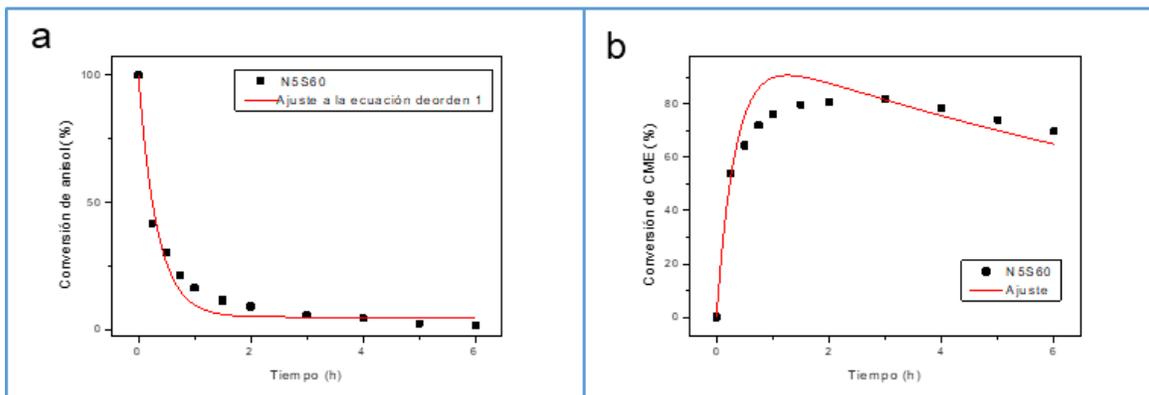


Figura 60. Simulación de resultados con las constantes  $k_1$  y  $k_2$  para la reacción de anisol.

Los cálculos se realizaron de manera similar para los catalizadores obteniendo sus respectivas constantes de reacción.