



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES METALICOS PARA  
LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE ANISOL

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**I.Q. DANIEL ENRIQUE PÉREZ ESTRADA**

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA, FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM

CIUDAD DE MÉXICO. MARZO 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Pérez Ramírez José Guadalupe Instituto de Física  
Secretario: Dr. Hernández Meléndez Oscar Facultad de Química  
1er. Vocal: Dra. Chavira Martínez Elizabeth Instituto de Invest. en Materiales  
2do. Vocal: Dra. Solís Casados Dora Alicia Univ. Autónoma del Estado de México  
3er. Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia ICAT

Lugar donde se realizó el trabajo de tesis de maestría:

Laboratorio de Nanocatálisis (Lab. 222-E), edificio de Ingeniería Química,  
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

Periodo: Agosto 2017 – Agosto 2019

TUTOR DE TESIS:

---

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

---

## AGRADECIMIENTOS

### **Agradecimientos institucionales por su participación y apoyo del presente trabajo:**

- ❖ Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por los servicios prestados durante toda la maestría.
- ❖ Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM por cada una de las atenciones y apoyo para la difusión de este trabajo.
- ❖ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para estudios de maestría CVU 854325.
- ❖ DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto PAPIIT IN-115218 para la realización de este trabajo.

### **Agradecimientos personales:**

**A mi asesora de tesis**, Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, por darme la oportunidad de participar en este proyecto, apoyarme con su amplia experiencia en el área, por sus valiosos consejos y por su orientación a lo largo de toda la realización de este trabajo.

**A los miembros del jurado**, por la revisión, comentarios y propuestas realizadas, Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, Dr. Oscar Hernández Meléndez, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dra. Dora Alicia Solís Casados y Dr. Rodolfo Zanella Specia.

### **Agradecimientos por su asistencia técnica:**

- ❖ Antonio Morales (IF- UNAM) por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos.
- ❖ Cecilia Salcedo Luna (USAII- FQ UNAM) por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X de polvos.
- ❖ Iván Puente Lee (USAII- FQ UNAM) por su apoyo en las caracterizaciones por microscopía electrónica de barrido y análisis elemental, y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
- ❖ Haydee Vargas (FQ UNAM) por su gran apoyo, orientación y consejos en la realización de este trabajo

**Familiares y amigos** por su apoyo incondicional, su paciencia, motivación, consejos y todo el cariño expresado. **¡Gracias por todo!**

---

## DEDICATORIAS

---

## RESUMEN

En la actualidad, los combustibles derivados del petróleo fósil no han sido suficientes para satisfacer la demanda mundial de combustible, en especial para el sector transporte. A pesar de que la producción de biocombustibles de primera y segunda generación (biodiesel y bioetanol) ha ido en aumento en los últimos años, siguen sin ser suficientes para lograr este cometido que año con año va en aumento, mucho menos se ha podido lograr la sustitución de los combustibles de origen fósil que como se sabe, acarrea grandes efectos negativos hacia el medio ambiente por una alternativa eficiente y energéticamente renovable. Sin embargo, los esfuerzos de la comunidad científica para poder obtener mejores alternativas a los combustibles convencionales han ido incrementándose en gran medida, sobre todo enfocándose al tratamiento de la biomasa de la cual es posible obtener biocombustible, que puede ser considerado renovable debido a su origen, siendo muy importante además que este no entre en controversia con la industria alimentaria o bien que se obtenga de materia prima de desecho como la corteza de árboles, hojas secas, desechos de cultivos, etc.

Para obtener el biocombustible, la biomasa se trata mediante el proceso de pirólisis rápida del cual se obtiene el aceite de pirólisis o bioaceite. Este último es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente compuestos oxigenados, los cuales hacen que el bioaceite no pueda utilizarse como combustible debido a sus características indeseables originadas por su alto contenido de oxígeno. Por ello es necesario emplear un proceso catalítico conocido como hidrogenación, que comprende de forma general los mecanismos de hidrogenación e hidrogenólisis para la disminución y eliminación de oxígeno, el cual se lleva a cabo a alta temperatura y presión de hidrógeno, en donde el rol que juegan los catalizadores que se emplean en esta reacción es de suma importancia para que la reacción se lleve a cabo, obteniendo los mejores rendimientos y los productos deseados.

En este trabajo de tesis, se investigó el efecto de la naturaleza de metales capaces de activar a la molécula de  $H_2$  de forma disociativa, níquel, paladio y platino, de forma monometálica y bimetálica, soportados en un material mesoporoso estructurado de alta área superficial y con arreglo de poros definido, como lo es el material SBA-15. Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de HDO de anisol como propuesta alternativa a los catalizadores de

---

NiMo y CoMo sulfurados típicamente empleados en las reacciones de HDS/HDN, los cuales se habían empleado y estudiado también en los procesos de HDO en distintos compuestos modelo derivados del bioaceite. Los catalizadores sulfurados muestran varias desventajas como su rápida desactivación, la contaminación con azufre de los productos y la formación de coque en la superficie, por lo que se ha propuesto el estudio de nuevos catalizadores metálicos de Ni, Pd y Pt para la reacción de HDO. El presente estudio determinó el efecto de la naturaleza del metal de los catalizadores monometálicos de Ni, Pd y Pt; y los catalizadores bimetálicos de PdNi, PtNi y PdPt, soportados en material SBA-15 sobre la actividad y selectividad en la reacción de hidrodeseoxigenación de anisol como compuesto modelo derivado del bioaceite.

De la serie de catalizadores monometálicos, el catalizador de Pd resultó tener mejor dispersión que los catalizadores de Ni y Pt, siendo el de platino el que presentó el mayor tamaño de partícula. No obstante, la actividad general en la reacción de HDO fue mayor para el catalizador con 5% p/p de Ni. Sin embargo, hablando en términos de actividad intrínseca, el catalizador con 1%p/p de Pt mostró mejores resultados. De esta serie, el catalizador de Ni fue de mayor selectividad hacia el producto deseado, es decir hacia el compuesto desoxigenado (ciclohexano).

Los catalizadores bimetálicos mostraron mejores resultados en actividad que de los catalizadores monometálicos. El catalizador de 1% p/p de Pt y 5%p/p de Ni, presentó mejores resultados, una mayor dispersión y menor tamaño de partícula metálica, además, la presencia de Pt redujo en gran medida la temperatura máxima de reducción, y mejoró la dispersión de Ni. El catalizador PtNi también resultó mejor que todos los catalizadores evaluados en cuanto a la selectividad hacia el producto totalmente hidrogenado y desoxigenado (ciclohexano).

---

# ÍNDICE

1.	Introducción .....	1
2.	Objetivos .....	8
3.	Antecedentes .....	9
3.1	Generalidades de la Catálisis.....	9
3.2	Preparación de Catalizadores.....	10
3.2.1	Método de Preparación .....	11
3.3	Catalizadores Bimetálicos .....	13
3.3.1	Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados.....	13
3.3.2	Formación de Partículas Bimetálicas.....	13
3.4	Procesos de Hidrotratamiento .....	14
3.5	Mejoramiento Catalítico de Bio-aceites.....	15
3.6	HDO de Anisol .....	16
3.1	Papel del Soporte SBA-15 en HDO .....	17
3.2	Catalizadores Empleados en Reacciones de HDO .....	18
4.	Desarrollo Experimental.....	23
4.1	Síntesis de Soporte y Catalizadores.....	23
4.1.1	Síntesis del Soporte SBA-15 .....	23
4.1.2	Preparación de los Catalizadores de Ni, Pd y Pt.....	23
4.2	Caracterización de Soporte y Catalizadores.....	26
4.2.1	Fisorción de Nitrógeno .....	26
4.2.2	Difracción de Rayos X (DRX) .....	28
4.2.3	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	29
4.2.4	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis).....	30
4.2.5	Análisis Elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) .....	31
4.3	Determinación de Actividad Catalítica .....	34
4.3.1	Reacción de Hidrodesoxigenación de Anisol.....	34
5.	Resultados y Análisis de Resultados.....	36
5.1	Análisis Elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) .....	36
5.2	Fisorción de Nitrógeno .....	39

---

5.3	Difracción de Rayos X de Ángulos Bajos.....	42
5.4	Difracción de Rayos X de Polvos.....	46
5.4.1	DRX de Catalizadores Monometálicos .....	46
5.4.2	DRX de Catalizadores Bimetálicos .....	50
5.5	Reducción a Temperatura Programada .....	54
5.6	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis .....	60
5.7	Espectroscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	61
5.8	Evaluación Catalítica.....	63
5.8.1	Actividad Catalítica en HDO de Anisol.....	63
5.8.2	Selectividad .....	67
5.9	Discusión de Resultados.....	70
6.	Conclusiones.....	75
7.	Referencias.....	77
8.	Anexos .....	86

---

## ÍNDICE DE FIGURAS Y DE TABLAS

Figura 1. Componentes de la biomasa [5].....	3
Figura 2. Principales enlaces entre las subunidades de la lignina [10, 11].....	4
Figura 3. Representación esquemática de la estructura de la lignina [12]. ....	4
Figura 4. Rutas para la producción de biocombustibles.....	5
Figura 5. Diagrama de energía de activación para la reacción de CO y O <sub>2</sub> (E <sub>nc</sub> ) no catalizada y la misma reacción en presencia de catalizador de Pt (E <sub>c</sub> ) [26]. ....	9
Figura 6. Esquema de hidrogenación de anisol. O-M-FEN, o-metilfenol, FEN= fenol, CME= ciclohexil metil éter, BEN= benceno, CHL= ciclohexanol, CHE= ciclohexeno, CHA= ciclohexano, MCP= metilcilopentano. ....	16
Figura 7. Esquema de síntesis de SBA-15 empleando surfactante no iónico y TEOS como fuente de sílice [58].....	23
Figura 8. Catalizadores monometálicos a) impregnados y b) calcinados. ....	24
Figura 9. Catalizadores bimetálicos a) impregnados y b) calcinados.....	25
Figura 10. Modelos comunes de poros [59].....	27
Figura 11. Tipos de poros [59]. ....	27
Figura 12. Ilustración de la ley de Bragg [64]. ....	29
Figura 13. Esquema de un equipo de SEM [tomado bajo licencia de CC BY-SA 3.0 de Wikimedia commons].....	32
Figura 14. Interacción entre materia y electrones, de izquierda a derecha: electrones secundarios, retrodispersados, Auger, Rayos X [tomado bajo licencia de CC BY-SA 3.0 de Wikimedia commons].....	33
Figura 15. (a) Montaje experimental para la reducción de los catalizadores (reactor en “U”), (b) Montaje experimental del sistema de reacción: A) Manómetro indicador de presión, B) Termopar, C) Agitador, D) Entrada de Carga, E) Enfriador de toma muestra, F) Salida de toma de muestra, G) Reactor de ac. inox., H) Manta de calentamiento, I) Indicador de temperatura y rpm, J) Control.....	35

---

Figura 16. Mapeo de metales depositados de catalizadores monometálicos: (A) Ni/SBA-15, (B) Pd/SBA-15 y (C) Pt/SBA-15.....	37
Figura 17. Mapeo de metales depositados de catalizadores bimetalicos: (A) PdNi/SBA-15, (B) PtNi/SBA-15 y (C) PdPt/SBA-15.....	38
Figura 18. Isotermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 y de los catalizadores (a)Ni/SBA-15, (b)Pd/SBA-15, (c) Pt/BSA-15, (d) PdNi/SBA-15, (e) PtNi/SBA-15, (f) PdPt/SBA-15.....	40
Figura 19. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción de soporte y catalizadores: (a) monometálicos y (b) bimetalicos.....	41
Figura 20. Distribuciones de tamaño de poro de desorción de soporte y catalizadores: (a) monometálicos y (b) bimetalicos.....	41
Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de soporte y catalizadores preparados.....	43
Figura 22. Parámetro de celda y espesor de pared.....	45
Figura 23. Imagen HRTEM de arreglo de poros de SBA-15, donde se puede observar el diámetro de poro, espesor de pared y parámetro de celda.....	46
Figura 24. Difractogramas de ángulos altos de catalizadores monometálicos calcinados. ....	47
Figura 25. Difractogramas de ángulos altos de catalizadores monometálicos reducidos. ....	48
Figura 26. Difractogramas de rayos X de ángulos altos de catalizadores bimetalicos calcinados. ....	50
Figura 27. Difractogramas de rayos X de ángulos altos de catalizadores bimetalicos reducidos. ....	52
Figura 28. Perfil de reducción de catalizador Ni/SBA-15. ....	54
Figura 29. Perfil de reducción de catalizador Pd/SBA-15.....	55
Figura 30. Perfil de reducción de catalizador Pt/SBA-15.....	55
Figura 31. Perfil de reducción de catalizador bimetalico PdNi/SBA-15.....	56
Figura 32. Perfil de reducción de catalizador bimetalico PtNi/SBA-15.....	57
Figura 33. Perfil de reducción de catalizador bimetalico PdPt/SBA-15.....	58
Figura 34. Espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-vis de los catalizadores preparados....	60

---

Figura 35. Imágenes de HRTEM y distribuciones de tamaños de partículas de catalizadores monometálicos (a) Ni/SBA-15, (b) Pd/SBA-15, (c) Pt/SBA-15. ....	62
Figura 36. Imágenes de HRTEM y distribuciones de tamaños de partículas de catalizadores bimetalicos (a) PdNi/SBA-15, (b) PtNi/SBA-15, (c) PdPt/SBA-15. ....	63
Figura 37. Conversión de anisol en función del tiempo con catalizadores mono- y bimetalicos. ....	64
Figura 38. Relación de productos para cada catalizador en la reacción de HDO de anisol, BEN=benceno, CHA=ciclohexano, CHL=ciclohexanol, CHE=ciclohexeno, CME=ciclohexil metil éter. ....	68
Figura 39. Selectividad hacia principales productos a 88% de conversión de anisol. (a)Ni/SBA-15, (b)Pd/SBA-15 (68% de conversión), (c)Pt/SBA-15, (d)PdNi/SBA-15, (e)PtNi/SBA-15, (f)PdPt/SBA-15. CHA=ciclohexano, CHL=ciclohexanol, CME=ciclohexil metil éter. ....	69
Tabla 1. Catalizadores de metales en transición y metales nobles empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo). ....	19
Tabla 2. Catalizadores de sulfuros metálicos empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo). ....	20
Tabla 3. Catalizadores de fosfuros metálicos empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo). ....	21
Tabla 4. Nomenclatura de catalizadores preparados. ....	26
Tabla 5. Contenido metálico en por ciento en peso de los catalizadores monometálicos y bimetalicos preparados. ....	36
Tabla 6. Propiedades texturales del soporte y catalizadores preparados. ....	42
Tabla 7. Resultados parámetro de celda "a" y espesor de pared "δ" ....	45
Tabla 8. Tamaños de cristales en catalizadores monometálicos determinados por DRX. ....	49
Tabla 9. Tamaños de cristales en catalizadores bimetalicos determinados por DRX. ....	53
Tabla 10. Consumo de hidrógeno y grado de reducción. ....	59
Tabla 11. Actividad catalítica de catalizadores metálicos en reacción de HDO de anisol. ....	66

## TABLA DE SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$a_{(100)}$	parámetro de celda plano (100)
AN	Anisol
BEN	Benceno
BET	Brauner-Emmett-Teller
CHA	Ciclohexano
CHL	Ciclohexanol
CME	Ciclohexilmetiléter
$d_{(100)}$	distancia interplanar plano (100)
$D_{Pads}$	Diámetro de poro de adsorción
$D_{Pdes}$	Diámetro de poro de desorción
DRS-Uv-vis	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy Uv-vis</i> , Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-vis
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Difracción de Rayos X
HDN	Hidrodensnitrógenación
HDO	Hidrodeseoxigenación
HDS	Hidrodeshulfuración
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Dif-</i>

	<i>fraction Standards</i>
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
P	Presión
$P_0$	Presión de vapor saturado
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SBA-15	SBA experimento 15
$S_{BET}$	Área específica BET
SEM-EDX	<i>Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , Microscopía electrónica de barrido – espectroscopía de energía dispersiva
$S_{\mu}$	Área de microporos
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> , detector de conductividad térmica
TPR	<i>Temperature-Programmed Reduction</i> , Reducción a temperatura programada
USY	<i>UltraStable Y Zeolite</i>
$V_P$	Volumen de poros
$V_{\mu}$	Volumen de microporos
$\alpha$	Grado de reducción
$\beta$	Ancho de pico a media altura
$\theta$	Ángulo theta en grados
$\delta$	Espesor de pared

### 1. Introducción

Los combustibles de origen fósil como el carbón, el petróleo y el gas natural, a través de la historia moderna han sido por muchos años las fuentes principales de la energía que se consume alrededor del mundo. Desde la revolución industrial hasta el día de hoy, la energía obtenida de estas fuentes ha sido fundamental para el desarrollo social, tecnológico y económico de muchas naciones, permitiendo así el crecimiento y el desarrollo de cada una de ellas. Actualmente se sabe que el uso desmedido de estas fuentes de energía ha generado que la demanda mundial se incremente considerablemente cada año, siendo las reservas mundiales de combustibles fósiles de las que se tiene registro cada vez más limitadas y se prevé que en un tiempo las reservas mundiales de combustibles de origen fósil serán aún más escasas e incluso pueden llegar a agotarse.

Aunado a esto, las consecuencias medioambientales que conlleva el uso de combustibles de origen fósil son de vital importancia. La quema de combustibles fósiles libera grandes cantidades netas de dióxido de carbono a la atmósfera, en niveles por encima del nivel considerado normal en el ciclo del carbono natural. Por lo que la acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera genera graves problemas ambientales, el efecto invernadero y el calentamiento global, así como las consecuencias derivadas de esto hacia los ecosistemas y en general a todos los seres vivos [1,2].

Es por ello que existe una gran preocupación y gran interés político y medioambiental orientado a desarrollar procesos económicos y energéticamente eficientes para obtener fuentes de energía alternativas que sean sustentables y que puedan sustituir el empleo de combustibles fósiles. Dentro de las posibles fuentes de energía disponibles para poder lograr esto se encuentran la energía hidroeléctrica, la energía solar, la energía nuclear, la energía eólica, los materiales de origen biológico, entre algunos otros con el objetivo de encontrar una fuente de energía que sea sostenible y neutral en cuanto a emisiones de carbono se refiere [2].

Los biocombustibles son combustibles producidos a partir de la biomasa, particularmente material vegetal que es empleado como materia prima. Son los biocombustibles líquidos, derivados de material biológico, aquellos que han atraído mucha atención en cuanto a alternati-

vas para solventar los problemas que generan el empleo de combustibles de origen fósil que son empleados para el transporte. Pero para que lleguen a ser un sustituto viable de un combustible fósil, estos combustibles alternativos no solo deben tener beneficios medioambientales sobre el combustible que reemplazan, sino también deben ser económicamente competitivas y tener una producción suficiente para tener un impacto significativo en la demanda energética actual, además de proporcionar una ganancia de energía neta sobre las fuentes de energía utilizadas para producirlos [3,4].

Actualmente los biocombustibles líquidos se pueden dividir en biocombustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación. Los de primera generación son aquellos combustibles producidos a partir de algunos cultivos alimenticios como el azúcar, el almidón, trigo y maíz para producir etanol como sustituto de la gasolina y el girasol o la soya para producir biodiesel como reemplazo del diésel. También se puede obtener biodiesel a partir de aceites de plantas y grasas animales. Sin embargo, existen problemas con la producción y el suministro de estos biocombustibles, uno de ellos es la cantidad de energía que se emplea para producir y convertir los cultivos en biocombustibles, otro problema es la cantidad de biocombustible necesario para reemplazar los combustibles de origen fósil, lo que además genera conflictos debido a que la producción de cultivos con fines de obtención de biocombustibles compite con el sector alimenticio, siendo este un tema sensible de preocupación mundial.

Los biocombustibles de segunda generación son aquellos producidos de derivados de la biomasa (materia prima no comestible). Etanol, gasolina, diésel, metanol y éter son productos que pueden ser obtenidos de la lignocelulosa y de desechos orgánicos. Estos se encuentran disponibles en grandes cantidades y su empleo no compromete los cultivos alimentarios. La lignocelulosa, por ejemplo, se encuentra en el material de desecho de los cultivos alimenticios como la paja. Lo cual la hace una fuente prometedora para la obtención de biocombustibles eficientes en cuanto a producción de energía para el transporte se refiere. Los biocombustibles de tercera y cuarta generación son producidos por la gasificación de la lignocelulosa directamente por microalgas obteniéndose hidrógeno y mediante la acumulación de aceite por las microalgas para obtener biodiesel, además, existen los microorganismos genéticamente

modificados de bacterias y algas que emplean el dióxido de carbono para obtener biocombustibles. Son entonces los biocombustibles a partir de la segunda generación los de mayor interés para un mejor aprovechamiento de la biomasa al no poner en riesgo la disponibilidad de los cultivos alimentarios.

La biomasa lignocelulósica es la más prometedora fuente de carbón renovable, debido a su gran disponibilidad alrededor del mundo y relativamente bajo costo. La lignocelulosa es el bloque de construcción principal de las paredes de la célula vegetal. La biomasa vegetal se compone principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1), junto con pequeñas cantidades de pectina, proteínas, extractos (materiales no estructurales solubles como azúcares no estructurales, materiales nitrogenados y clorofila) y enzimas.

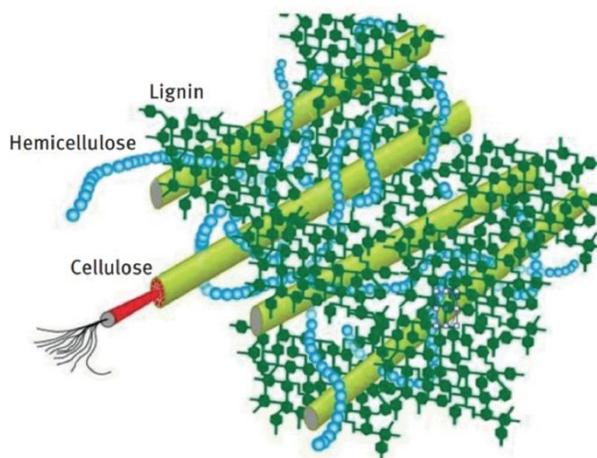


Figura 1. Componentes de la biomasa [5].

La composición de estos componentes en la biomasa es diferente para cada una de las especies de plantas. Generalmente el contenido de celulosa puede alcanzar el 40-80% y el contenido de hemicelulosa se encuentra en el rango del 15-30%, mientras que el contenido de lignina es alrededor del 10-25% [6]. Los biopolímeros de la lignina contienen una variedad de enlaces intermoleculares tipo éter y carbono-carbono como  $\beta$ -O-4, 5-O-4,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$  y 5-5 (Figura 2) [7,8]. El enlace tipo éter  $\beta$ -O-4 es el predominante en la lignina con proporciones del 40 al 60 % a través de todos los enlaces de las unidades en la lignina [9].

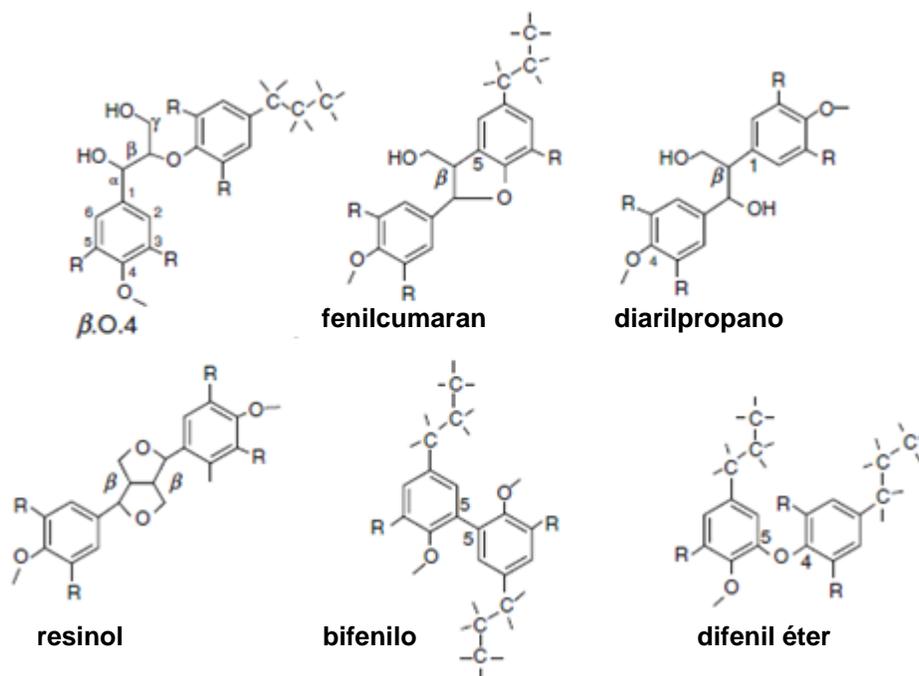


Figura 2. Principales enlaces entre las subunidades de la lignina [10, 11].

De estos enlaces destacan en la lignina los bloques de alcohol coniferílico, p-cumarílico, así como en algunos casos también se pueden encontrar alcohol sinapílico (Figura 3).

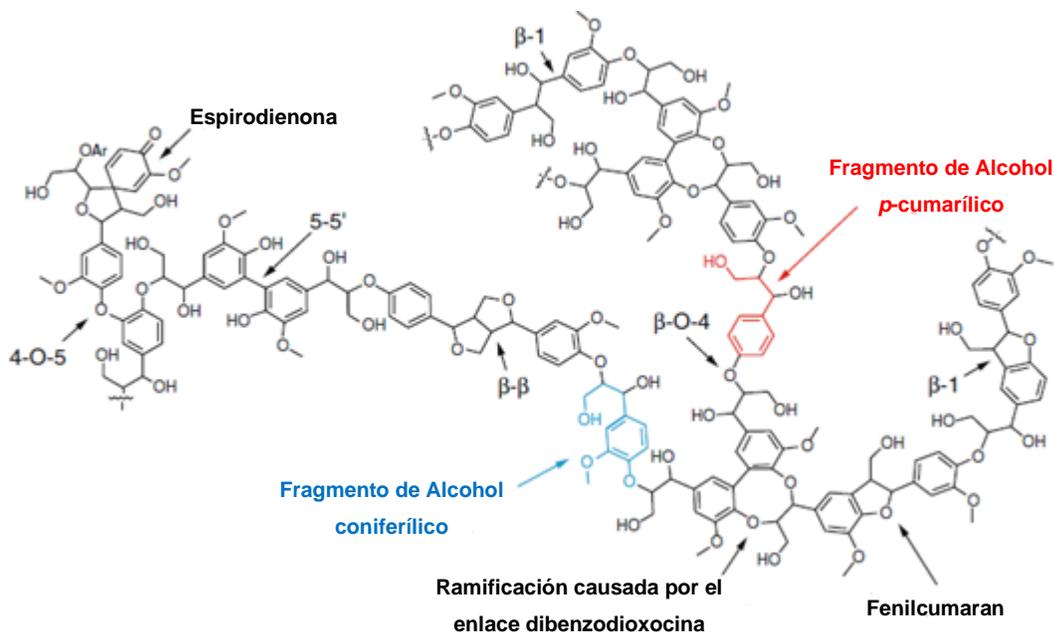


Figura 3. Representación esquemática de la estructura de la lignina [12].

La biomasa puede ser convertida en combustibles y productos químicos a través de procesos bioquímicos o termoquímicos (Figura 4). Procesos bioquímicos típicos como la digestión (anaerobia y aerobia) y la fermentación son usados para producir metano y alcoholes [13, 14]. Los principales procesos termoquímicos incluyen la pirólisis, gasificación, combustión, licuefacción y carbonización hidrotérmicas [15, 16]

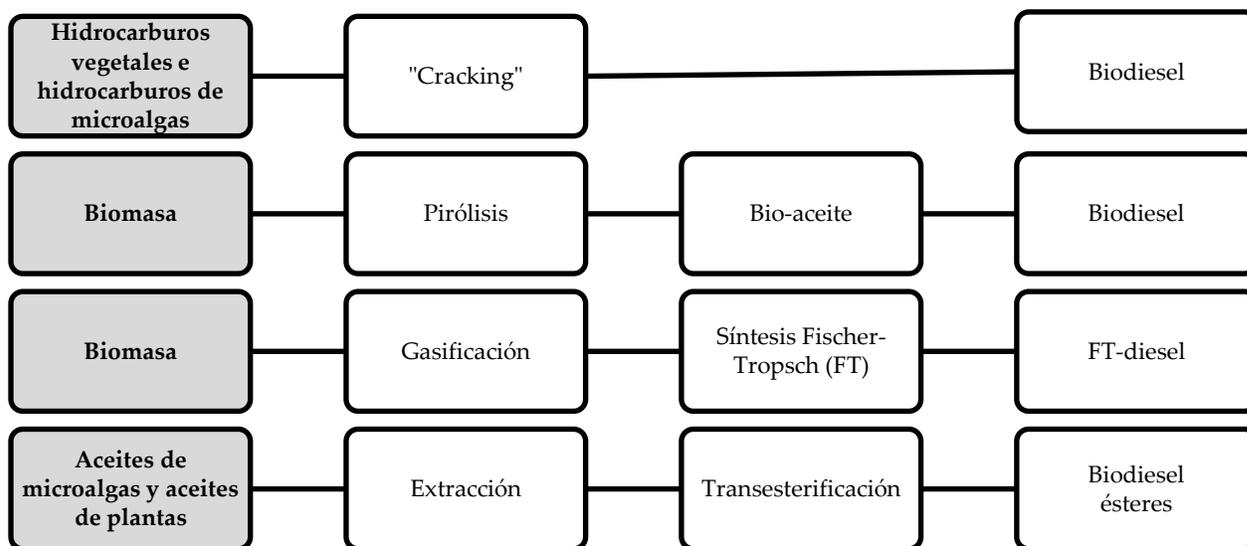


Figura 4. Rutas para la producción de biocombustibles.

Entre estas vías termoquímicas, la pirólisis, se ha desarrollado ampliamente como una prometedora plataforma para producir combustibles y productos químicos a partir de diversos tipos de biomasa.

La pirólisis rápida de la biomasa se lleva a cabo en ausencia de aire a presión atmosférica y a temperaturas de entre 450 a 550 °C y se produce una mezcla de gases, líquidos y carbón. El líquido es conocido como bio-aceite, aceite de pirólisis o bio-crudo con rendimientos altos de hasta 80% dependiendo de ciertas condiciones. El bio-aceite obtenido tiene un bajo valor calorífico de 16-18 MJ/Kg, pero tiene la ventaja de ser un combustible renovable con bajos niveles de azufre y bajas emisiones netas de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el bio-aceite es ácido, corrosivo, tiene una elevada viscosidad y es térmicamente inestable, y por lo tanto requiere de algún procesamiento antes de que pueda ser usado como combustible. Además, el bio-aceite es una mezcla compleja que contiene alrededor de 300 compuestos incluyendo ácidos, alcoholes, aldehí-

dos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles, guaicaol, siringol, anisol, furanos, entre otros compuestos derivados de la lignina. La mayoría de los compuestos identificados son fenoles con grupos de aldehídos y cetonas unidos, lo que implica que el bio-aceite presente un alto contenido de oxígeno y agua, lo que reduce el poder calorífico (16-18 MJ/Kg) comparado con el crudo de petróleo (35-40 MJ/Kg) [17]. En consecuencia, el bio-aceite como combustible presenta propiedades indeseables como baja estabilidad térmica y química, bajo valor calorífico, inmiscibilidad con combustibles fósiles y alta acidez, es por ello que el contenido de oxígeno debe reducirse y además aumentar el contenido de hidrógeno antes de que se pueda usar el bio-aceite [18].

El proceso conocido como hidrodesoxigenación (HDO) es una de las rutas más prometedoras para mejorar los bio-aceites de pirólisis para la producción de combustibles líquidos para el transporte. Este proceso consiste en la saturación de enlaces C=C, C=O y anillos aromáticos mientras se remueve el oxígeno en presencia de H<sub>2</sub> y catalizadores. El proceso de HDO es muy similar a la hidrodesnitrogenación (HDN) y la hidrodeshulfuración (HDS) además es compatible con la tecnología existente empleada en los procesos de hidrotratamiento del petróleo [19]. Los catalizadores convencionales utilizados en los procesos de HDS y HDN como los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han sido los catalizadores más utilizados en diferentes estudios de HDO. En general, se cree que las vacantes de azufre (sitios insaturados coordinativamente) que se encuentran en los bordes de los nanoclusters de MoS<sub>2</sub>, son los sitios activos en los catalizadores sulfurados, jugando un papel importante en la escisión del enlace carbono-heteroátomo [20]. Sin embargo, este tipo de catalizadores muestran una rápida desactivación debida a la formación de coque y de agua, así como la contaminación de productos con azufre [21]. Por lo tanto, diseñar un catalizador adecuado que se desactive lentamente y que tenga las características más factibles que presenten altos rendimientos en el mejoramiento de los combustibles líquidos provenientes de la pirólisis del bio-aceite es un desafío importante. En este aspecto, los catalizadores metálicos soportados juegan un rol muy importante en las reacciones de HDO [22].

En este trabajo se presenta el estudio realizado sobre el efecto de la naturaleza metálica en catalizadores monometálicos y bimetálicos de níquel, paladio y platino soportados en material SBA-15 de sílice pura. Se prepararon catalizadores monometálicos con cargas en peso de 5%Ni, 1%Pd y 1%Pt y catalizadores bimetálicos con cargas en peso de 1%Pd5%Ni, 1%Pt5%Ni y 1%Pd1%Pt. Ambos grupos de catalizadores fueron caracterizados utilizando distintas técnicas como fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos de ángulos altos y ángulos bajos, espectroscopia de reflectancia difusa de UV-visible, reducción a temperatura programada, análisis elemental por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Las pruebas catalíticas de actividad y selectividad se realizaron en la reacción de hidrogenación de un compuesto modelo de la biomasa conocido como anisol, el cual es el modelo representativo para HDO más sencillo que puede encontrarse en toda la mezcla de compuestos presentes en el bio-combustible.

## **2. Objetivos**

### **Objetivo general**

Estudiar el efecto de la naturaleza del metal en catalizadores monometálicos y bimetálicos de níquel, paladio y platino soportados en material tipo SBA-15 evaluando su desempeño (actividad y selectividad) en la reacción de hidroximetilación de anisol como molécula modelo representativa de la biomasa.

### **Objetivos particulares**

- Sintetizar el soporte mesoporoso SBA-15.
- Sintetizar catalizadores mono- y bimetálicos mediante el método de impregnación in-cipiente.
- Caracterizar el soporte y los catalizadores preparados mediante distintas técnicas de análisis: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de ángulo bajo y de polvos, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de alta resolución, reducción a temperatura programada, espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.
- Determinar el efecto de la naturaleza de la fase activa en la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de hidroximetilación de anisol.

### 3. Antecedentes

#### 3.1 Generalidades de la Catálisis

De forma general, la catálisis es un fenómeno cinético en el cual la velocidad de una reacción química se incrementa (o disminuye) mediante la adición de una sustancia (catalizador), la cual no aparece en la ecuación estequiométrica general de la reacción química. Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción, pero permanece sin cambios después de la reacción.

El catalizador cambia la velocidad de reacción al promover un mecanismo diferente para la reacción. Cabe señalar que, aunque no se consume un catalizador en la reacción, sí participa en la reacción química pero no se observa en la reacción general. Los catalizadores activan a las moléculas de reactantes y reducen la energía de activación necesaria para que ocurran las reacciones (Figura 5). Un catalizador no cambia el estado de equilibrio, únicamente actúa para incrementar la velocidad con la cual se alcanza el estado de equilibrio. Además, los catalizadores pueden afectar el rendimiento y la selectividad de una reacción química debido a su capacidad para cambiar el mecanismo de reacción [23, 24,25].

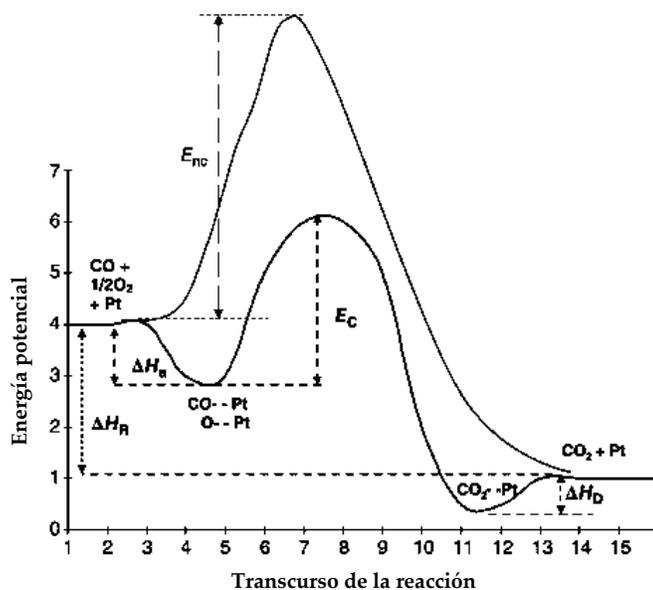


Figura 5. Diagrama de energía de activación para la reacción de CO y O<sub>2</sub> ( $E_{nc}$ ) no catalizada y la misma reacción en presencia de catalizador de Pt ( $E_c$ ) [26].

Una de las clasificaciones de los tipos de catálisis, es la que se basa en el número de fases presentes en el sistema catalítico: catálisis homogénea (una fase simple) y catálisis heterogénea (multifase).

1. Catálisis Homogénea. En la catálisis homogénea, los reactantes y el catalizador están en la misma fase. Por ejemplo, la descomposición en fase gaseosa de muchas sustancias, dietil éter y acetaldehído catalizadas por yodo; las reacciones de esterificación en fase líquida, catalizadas por ácidos minerales, etc.
2. Catálisis Heterogénea. En la catálisis heterogénea, el catalizador y los reactantes están en diferentes fases. Por ejemplo, reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos. Otras incluyen dos fases líquidas o fase líquida y gaseosa. En catálisis heterogénea se observa que en la velocidad de reacción influyen los efectos de los procesos relacionados con los fenómenos de transporte en adición a la velocidad intrínseca de la reacción. Los catalizadores sólidos pueden ser máscicos y soportados.

Los catalizadores soportados se encuentran constituidos generalmente por pequeñas partículas del orden nanométrico de fase activa, depositadas en un soporte que es una matriz normalmente de área superficial alta, que además brinda al catalizador resistencia térmica y mecánica.

### **3.2 Preparación de Catalizadores**

El principal objetivo en el diseño de catalizadores consiste en obtener características óptimas de un catalizador para un sistema de reacción particular. Es decir, determinar las propiedades físicas y químicas como actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica, las cuales dependerán esencialmente del método de preparación y de la composición del catalizador. Con base en esto, a través de los últimos años se realizan estudios para comprender mejor los fenómenos involucrados en la preparación de catalizadores y su efecto en el comportamiento catalítico.

Como bien se sabe, en los procesos de catálisis heterogénea se utilizan catalizadores sólidos, con una composición compleja. Sin embargo, pueden ser descritos de forma sencilla a través de tres componentes principales: la fase activa, el soporte y el promotor.

*Fase activa.* Es la responsable de la actividad catalítica. Por ejemplo, metales (Pt, Ru, Fe), óxidos (NiO, ZnO), sulfuros (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>), o bien la combinación de varios elementos.

*Soporte.* Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte puede ser poroso y tener un área superficial específica elevada. (200-1000 m<sup>2</sup>/g), y con ello se espera obtener una buena dispersión de la fase activa. Además, el soporte debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción.

*Promotor.* Es aquella sustancia incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas porciones, la cual permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades.

### **3.2.1 Método de Preparación**

El fin de los métodos de preparación de catalizadores de metales soportados consiste en poder distribuir la fase activa de manera eficiente sobre la superficie del soporte. Existen diversos métodos para la preparación de catalizadores, pero de forma global, los procesos comúnmente utilizados involucran los siguientes pasos [32]:

- 1) la distribución del precursor de la fase activa (sustancia que contiene al metal, puede ser una sal, un ácido o un compuesto organometálico) sobre la superficie del soporte. Existe una amplia diversidad de técnicas para la distribución del precursor. Impregnación, intercambio iónico, precipitación, coprecipitación son solo algunas. En este trabajo solo se hablará de impregnación debido a que es la más utilizada.
- 2) Secado y calcinación del catalizador.
- 3) Reducción y/o activación de la fase metálica.

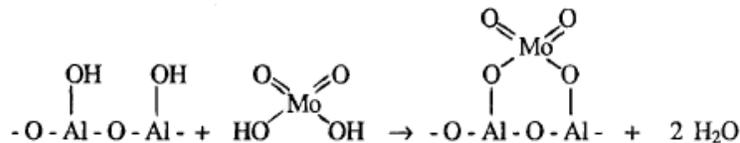
**Método de impregnación.** Este método de preparación involucra precursores del metal que normalmente no interactúan fuertemente con el soporte. Este tipo de preparación puede presentar interacciones débiles o repulsiones entre soporte o precursor. Un ejemplo de esa interacción es la preparación de catalizadores de Pt soportado en sílice mediante impregnación del precursor  $H_2PtCl_6$  (ácido hexacloroplatínico). El complejo  $[PtCl_6]^{2-}$  es una especie con carga negativa, la cual, dependiendo del pH en que se realice la impregnación, puede ser repelida por las cargas negativas de la superficie de la sílice. Cuando se utiliza este tipo de interacción precursor-soporte, el tamaño y la distribución de las partículas metálicas tienen una fuerte dependencia de las propiedades físicas del soporte y de los tratamientos térmicos de acondicionamiento (calcinación y reducción).

Che y Bonneviot [27] describieron el proceso global de impregnación en términos de las siguientes etapas:

1. Transferencia del precursor en solución, hacia la superficie externa del soporte.
2. Difusión del precursor metálico en solución a través de los poros del soporte (cuando el sólido (soporte) está seco, la solución penetra en los poros por capilaridad).
3. Depósito del precursor del metal sobre la superficie de los poros; esto ocurre en paralelo con el paso anterior.
4. Secado, el cual se efectúa alrededor de  $100^\circ C$ , es muy importante debido a que se efectúa una redistribución de los cationes y aniones del precursor en la superficie del soporte. Esta redistribución depende tanto de la velocidad de calentamiento como de la porosidad del soporte.
5. Calcinación (en aire o en oxígeno), dos fenómenos ocurren generalmente: primero, la descomposición del precursor para formar el óxido del metal, por ejemplo, la descomposición del molibdato de amonio a óxido de molibdeno según la siguiente reacción:



Y segundo, algunos enlaces químicos son formados debido a una deshidroxilación entre el óxido del precursor y el soporte. Un típico ejemplo para el sistema Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede representar de la siguiente forma:



6. El último paso sería la transformación del óxido del metal hacia la fase metálica activa, mediante el empleo de un gas reductor (H<sub>2</sub>, CO, etc.).

### 3.3 Catalizadores Bimetálicos

En el desarrollo de la catálisis heterogénea, el estudio de los catalizadores bimetálicos ha tenido gran importancia. La motivación hacia los sistemas catalíticos bimetálicos es debida a que las propiedades catalíticas de un catalizador monometálico pueden ser modificadas por la adición de un segundo metal, es decir, se pueden promover cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalíticas para una reacción determinada [28, 29, 30].

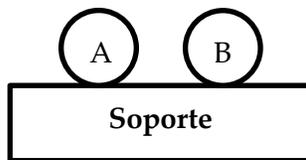
#### 3.3.1 Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados

La preparación de catalizadores bimetálicos se puede lograr mediante procedimientos similares a los utilizados en el caso de catalizadores monometálicos, a excepción de que la solución impregnante debe contener los dos precursores de los metales (co-impregnación), o bien, impregnar sucesivamente con soluciones individuales para cada metal (impregnación sucesiva).

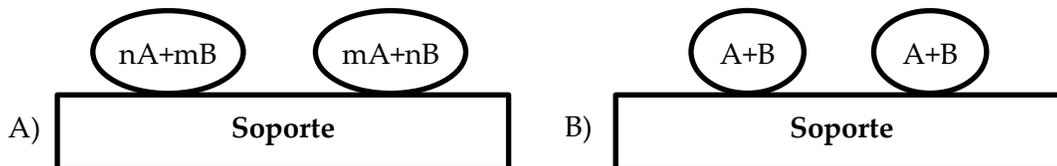
#### 3.3.2 Formación de Partículas Bimetálicas

En los catalizadores bimetálicos soportados, las formaciones de las partículas bimetálicas se relacionan ampliamente con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas [31]. Dependiendo de las condiciones experimentales como: temperatura, atmósfera (reductora, oxidante), soporte y especialmente la naturaleza de los metales A y B involucrados, se pueden formar los siguientes tipos de partícula:

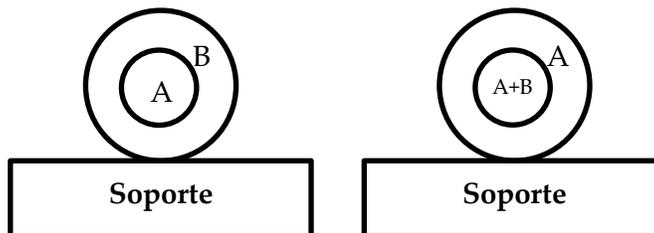
1) Partículas compuestas por átomos de un mismo metal



2) Partículas bimetálicas de composición heterogénea (A) o homogénea (B)



3) Partículas bimetálicas con dos fases de composición homogénea.



En el primer caso, los metales se comportan como entes individuales, es decir, no forman partículas bimetálicas, por lo cual, se espera que el catalizador muestre un comportamiento catalítico aditivo, que corresponda a la suma de las propiedades de los metales en su forma individual. El segundo y tercer caso se puede presentar dependiendo de la interacción entre los metales y de los tratamientos de calcinación y reducción principalmente. [32] Son muy pocos los sistemas bimetálicos que cuentan con información experimental sobre la estructura de las partículas bimetálicas.

### 3.4 Procesos de Hidrotratamiento

Las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO), hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidronitrógeno (HDN), hidrodeshidrometalización (HDM) e hidrogenación (HYD) ocurren simultáneamente durante el proceso de hidrotratamiento de distintas alimentaciones para la producción de combustibles. La remoción de azufre y nitrógeno está orientada a la disminución en la emisión de  $SO_x$  y  $NO_x$  durante la combustión de los combustibles. Además, los compuestos

que contienen nitrógeno envenenan los catalizadores, por lo tanto, su eliminación es necesaria para lograr una HDS profunda del combustible en una etapa final del proceso de hidrotreatmento. Durante el proceso de HDO, el oxígeno contenido en la alimentación se convierte en agua, que es benigno para el medio ambiente. En los crudos convencionales, el contenido de oxígeno es inferior al 2% en peso, por lo que es un proceso de poco interés en el área de los combustibles fósiles convencionales. Sin embargo, en el caso de los crudos sintéticos, como los derivados del carbón y la biomasa, el contenido de oxígeno puede superar el 10% en peso. De hecho, para la materia prima derivada de la biomasa, el contenido de oxígeno puede acercarse a 50% en peso. Algunos de los compuestos que contienen oxígeno, se polimerizan fácilmente, y como tal, son la causa de la inestabilidad del combustible, lo que puede conducir a un bajo rendimiento de estos durante su combustión. Además, durante el proceso de hidrotreatmento pueden ser la causa de una rápida desactivación del catalizador [33].

Una de las primeras revisiones sobre la reacción de HDO data del año 1983 [34]. La información de muchos aspectos sobre el proceso de HDO que estaba disponible era muy limitada en ese entonces, por lo que, se tuvieron que hacer algunas estimaciones extrapolando la información desde los procesos de HDS y HDN convencionales, los cuales son procesos que han sido ampliamente estudiados.

### **3.5 Mejoramiento Catalítico de Bio-aceites**

Los bio-aceites que pueden obtenerse a partir de la biomasa lignocelulósica requieren de numerosas transformaciones químicas para que puedan ser utilizados como combustibles en las infraestructuras actuales basadas en el petróleo y derivados. Los bio-aceites derivados de la lignina tienen altos contenidos de oxígeno, por lo que su remoción es un proceso esencial [35]. La remoción de oxígeno del bio-aceite mediante reacciones con  $H_2$  que forman agua y compuestos desoxigenados son llamadas reacciones HDO. El proceso de HDO es muy similar de forma general a los procesos de hidrodeshulfuración (HDS) e hidrodeshnitrogenación (HDN) los cuales están mucho mejor establecidos en la refinación del petróleo. Ambos procesos, HDO y HDS emplean hidrógeno para la eliminación del heteroátomo, formando  $H_2O$  y  $H_2S$ , respectivamente [36].

### 3.6 HDO de Anisol

A continuación, se presenta el esquema de reacción de hidrodeshidrogenación de anisol (Figura 5) [19, 37 - 41] observado en catalizadores metálicos soportados. La obtención de un producto completamente hidrogenado y desoxigenado como lo es el ciclohexano en la HDO de anisol, puede llevarse a cabo mediante distintas rutas:

- 1) Desalquilación/desmetilación para la obtención de fenol (FEN) y posterior hidrogenación.
- 2) La hidrogenación del anillo aromático para producir el intermediario ciclohexil metil éter (CME), seguido de una deshidratación y finalmente hidrogenación para obtener ciclohexano.
- 3) Desoxigenación directa o hidrogenólisis del enlace C-O del anillo aromático para obtener benceno y posterior hidrogenación a ciclohexano como producto final.

En ocasiones puede observarse la obtención de metilciclopentano como producto de isomerización del ciclohexano.

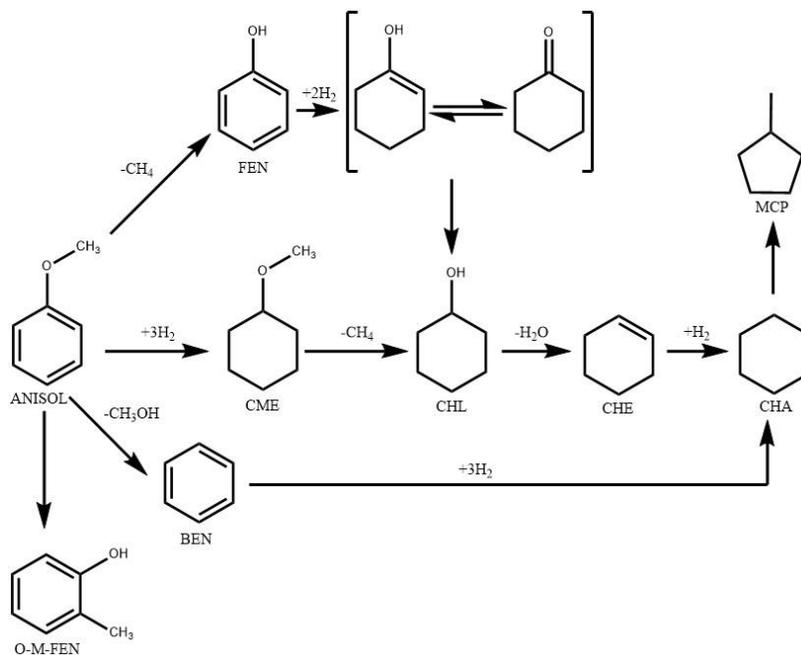


Figura 6. Esquema de hidrodeshidrogenación de anisol. O-M-FEN, o-metilfenol, FEN= fenol, CME= ciclohexil metil éter, BEN= benceno, CHL= ciclohexanol, CHE= ciclohexeno, CHA= ciclohexano, MCP= metilciclopentano.

### 3.1 Papel del Soporte SBA-15 en HDO

El soporte influye ampliamente en la actividad, la formación de coque, y la distribución de productos a través de diferentes rutas de reacción involucradas durante las reacciones de HDO. El efecto del soporte en el desempeño de los catalizadores se atribuye a factores como: la tolerancia al agua, la acidez superficial, la porosidad, la interacción con los metales soportados mediante la modificación de los estados electrónicos de las especies metálicas, etc.

De acuerdo con He y colaboradores [18], para la elección de un soporte de un catalizador, de forma general se deben tener las siguientes consideraciones:

- (i) Una acidez débil limitará la formación de coque en la superficie del catalizador.
- (ii) El soporte debe tener la capacidad de estabilizar las fases activas como la de los metales nobles y mantenerlos en un estado de alta dispersión para la activación de  $H_2$ .
- (iii) El soporte debe tener la capacidad de activar los oxi-compuestos (defectos tales como vacancias de oxígeno y sitios ácidos de Brønsted) especialmente para catalizadores de metales soportados.

La atención se ha incrementado en los catalizadores de metales y óxidos metálicos soportados, particularmente en materiales de sílice, la cual se ha utilizado como soporte catalítico debido a su practicidad. Los materiales más representativos de sílices mesoporosas ordenadas son el MCM-41 (Mobile Composition of Matter) y SBA-15 (Santa Barbara Amorphous). Ambos materiales presentan características muy similares como lo es su área superficial ( $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$  para MCM-41 y  $\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$  para SBA-15). En particular, el material mesoporoso SBA-15 tiene un creciente interés en la catálisis debido a sus canales de poros ordenados con grandes tamaños de poro además de tener un mayor espesor de pared comparado con otros soportes [18]. Se ha encontrado además que los materiales tipo SBA-15 minimizan a formación de coque en los procesos de HDO, además el empleo de este soporte aporta una amplia gama de posibilidades de aplicación debido a que su tamaño de poro es altamente controlable.

### 3.2 Catalizadores Empleados en Reacciones de HDO

Durante los últimos años se han investigado distintos catalizadores para su empleo en las reacciones de HDO con el fin de mejorarlos, y encontrar las mejores combinaciones de actividad, selectividad y resistencia a la desactivación. Entre las especies catalíticas que aceleran las reacciones de HDO se encuentran los metales, los sulfuros metálicos, los fosfuros metálicos, los carburos metálicos y los nitruros metálicos. Estos han sido empleados en distintos soportes y en general los soportes ácidos catalizan las transferencias de grupos metilo, pero conducen a la desactivación del catalizador por depósito de carbono (coque) en la superficie [42].

#### *Catalizadores Metálicos y Bimetálicos*

Tanto catalizadores monometálicos como bimetálicos han sido probados para mejorar los bioaceites derivados de la lignina, y para la adecuada accesibilidad de sus superficies (y alta actividad correspondiente), los metales son dispersados en soportes porosos (Tabla 1).

Los metales nobles como el platino presentan altas actividades en las reacciones de HDO, aunque son relativamente más costosos. Sin embargo, estos metales son altamente activos para la hidrogenación de anillos aromáticos, y consecuentemente, aquellos catalizadores que los incorporan se caracterizan por altos consumos de  $H_2$  lo cual podría ser una desventaja económica a raíz de la baja disponibilidad y alto costo del  $H_2$ .

En cada una de las reacciones para mejorar los bio-aceites, existe generalmente una competencia entre las reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrogenación de los anillos aromáticos. Metales incluyendo hierro, cobalto, níquel, rutenio, paladio, rodio, platino e iridio han mostrado buena actividad. Además, se han estudiado diferentes soportes, destacan aquellos que ofrecen resistencia a la formación de coque, incluidos el carbón,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  y  $MgO$ .

Tabla 1. Catalizadores de metales en transición y metales nobles empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo).

Catal.	Soporte.	Config. Reactor	Condiciones de Operación			Principal Producto	Ref.
			T (K)	P (bar)	t (h)		
<b>Metales de transición (no nobles)</b>							
CoMo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	523-598	34	6.7-10	Ph, Ben, CHA	[43]
CoMo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho Fijo	573	50	-	Ph, 2MP, Ben	[44]
CoMo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reactor de Flujo	523	15	-	2MP, Xol, ph, Ben	[45]
Mo	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho Fijo	573	50	-	Ph, Cr, 2,6-DMP	[46]
NiMo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho Fijo	573	50	-	Ph, 2MP	[44]
Ni	SiO <sub>2</sub>	Lecho Fijo	573	50	-	Ph, Ben	[46]
Ni	SBA-15	Reactor de Flujo	563-583	3	-	Ben	[38]
Pd, Pt, Ru, Fe, Cu, Pd-Fe	C	Lecho Fijo	350 y 450	1	1	Ph	[47]
<b>Metales nobles</b>							
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cama empacada	573	1.4	-	Ph, 2MP, Ben	[48, 49]
Pt	SiO <sub>2</sub>	Cama empacada	673	1	0-5	Ben	[50]
Pt	Zeolita H Beta	Cama empacada	673	1	0-5	Ben, Tol, Xy	[50]
Pt-Sn	Inconel	Tubo de Cuarzo	673	1	0.75,2.08,0.32	Ph, Ben	[51]
Rh	SiO <sub>2</sub>	Cama Fija	573	10	-	-	[52]
Pd	C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Batch	423	50	0-3.34	-	[53]

Ph: Fenol, Ben: Benceno, CHA: ciclohexano, 2MP: 2-metilfenol, Xol: Xilenol, Cr: Cresol, 2,6-DMP: 2,6-Dimetilfenol, Tol: Tolueno, Xy: Xileno.

### Sulfuros Metálicos

Los catalizadores de sulfuros metálicos son ampliamente utilizados en las tecnologías de hidroprocesamiento para remover azufre y nitrógeno del petróleo. Muchos de estos catalizadores han sido probados para las reacciones de HDO (Tabla 2). Incluidos el MoS<sub>2</sub> y catalizadores soportados que incorporan cobalto y molibdeno o níquel y molibdeno (CoMoS y NiMoS). Los catalizadores soportados sulfurados típicamente consisten de clústeres de MoS<sub>2</sub> que incluyen iones de cobalto o níquel. Estas estructuras se mantienen en su forma sulfurada en los procesos de refinación de petróleo debido a que la reacción se lleva a cabo en ambientes que contienen H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, el cual es formado en las reacciones de HDS a partir de los componentes en el petróleo como tioles y tiofenos.

Tabla 2. Catalizadores de sulfuros metálicos empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo).

Catal.	Soporte.	Config. Reactor	Condiciones de Operación			Principal Producto	Ref.
			T (K)	P (bar)	t (h)		
<b>Sulfuros metálicos</b>							
CoMoWS	SBA-15(16)	Cama Fija	583	30	0.84-4.17	Ph,Cr, Xol	54
CoMoS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	573	50	-	Ph	55
MoS <sub>2</sub>	-	Cama Fija	573	50	-	Ph, Ben	46
MoS <sub>2</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cama Fija	573	50	-	Ph, Cr, 2,6-DMP	46

Ph: Fenol, Ben: Benceno, Xol: Xilenol, Cr: Cresol, 2,6-DMP: 2,6-Dimetilfenol.

Debido a que el azufre se encuentra prácticamente ausente en la biomasa, los sulfuros metálicos soportados no deberían ser estables en la presencia de compuestos que contienen oxígeno, y los catalizadores podrían convertirse en sus formas oxidadas, a menos que una fuente de azufre como el H<sub>2</sub>S o un tiol sean agregados en la alimentación, con la desventaja de que (a) algo de azufre pueda estar presente en los productos, el cual en un procesamiento posterior con algún catalizador de un metal noble provoque el envenenamiento por los compues-

tos con azufre, (b) que el producto, posterior a una combustión, genere óxidos de azufre que contaminen la atmósfera.

### Fosfuros Metálicos

Algunos fosfuros de metales de transición han sido investigados como catalizadores para el hidroprocesamiento del petróleo y han atraído interés como catalizadores candidatos para el mejoramiento del bio-aceite (Tabla 3).

Tabla 3. Catalizadores de fosfuros metálicos empleados en la reacción de HDO de Anisol (T es temperatura; P es presión y t es tiempo).

Catal.	Soporte.	Config. Reactor	Condiciones de Operación			Principal Producto	Ref.
			T (K)	P (bar)	t (h)		
<b>Fosfuros metálicos</b>							
Ni <sub>2</sub> P	SiO <sub>2</sub>	Cama Fija	573	15	0-10	Ph, Ben, CHA	[56]
NiMoP	SiO <sub>2</sub>	Cama Fija	573	15	0-10	Ph, Ben, CHA	[56]
MoP	SiO <sub>2</sub>	Cama Fija	573	15	0-10	Ph, Ben, CHA	[56]

Ph: Fenol, Ben: Benceno, CHA: ciclohexano.

Estos catalizadores tienen relativamente alta actividad en las reacciones que se caracterizan por tener bajas energías de activación.

Como se puede observar, el estudio de catalizadores soportados para la reacción de hidroxigenación ha sido bastante exhaustiva, variando el tipo de fase activa, condiciones de operación, configuración del sistema y cada investigación reporta diferentes resultados de acuerdo con las variables estudiadas en cada caso. Con base en la revisión bibliográfica del presente trabajo, se quiere estudiar el efecto de tres metales, níquel que ha sido estudiado ampliamente tanto en reacciones de HDO como reacciones de HDS y HDN; y paladio y platino, metales nobles de alto precio y que por ello han sido descartados en algunos procesos de hidrotatamiento para biocombustibles, pero que, merecen ser estudiados más a fondo para poder

contribuir en las bases científicas que permitan poder elaborar catalizadores de Pd y Pt que sean eficientes en las reacciones de hidrogenación e hidrodeshidrogenación, y que además al definir mejor los métodos de elaboración de estos obteniendo bajas cargas metálicas deseadas permita balancear su coste.

Este trabajo, también tiene como finalidad el poder analizar de forma general el efecto que se obtiene al combinar los metales Ni, Pd y Pt en forma de catalizadores bimetálicos y determinar si existe un efecto sinérgico entre los metales o por el contrario, si se produce un efecto negativo en la actividad catalítica y selectividad en las reacciones de hidrodeshidrogenación, por lo tanto el estudio de catalizadores bimetálicos es de gran interés para este fin

## 4. Desarrollo Experimental

### 4.1 Síntesis de Soporte y Catalizadores

#### 4.1.1 Síntesis del Soporte SBA-15

El soporte mesoporoso SBA-15 fue sintetizado por el método hidrotérmico descrito por Zhao *et al.* [57]. Se emplearon ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Aldrich) como fuente de sílice y copolímero de tres bloques pluronic P123, PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub> ( $M_{av}$ =5800 g/mol, Aldrich) como plantilla. El procedimiento consistió en disolver 4.0 g del copolímero en 30 mL de agua desionizada; se mantuvo en agitación por 30 minutos, posteriormente se adicionó 120 mL de una solución de HCl 2M con agitación vigorosa por 2 h, a continuación la temperatura de esta solución se fijó a 35 °C; se agregó ortosilicato de tetraetilo gota a gota y se mantuvo la temperatura por 20 h. Finalmente la temperatura se incrementó hasta los 100°C y se mantuvo a esa temperatura por 24 h sin agitación. El sólido blanco obtenido se filtró, se lavó con agua desionizada y etanol, se secó a temperatura ambiente por 24 h y se calcinó a 550 °C por 6 h para la remoción de la plantilla orgánica.

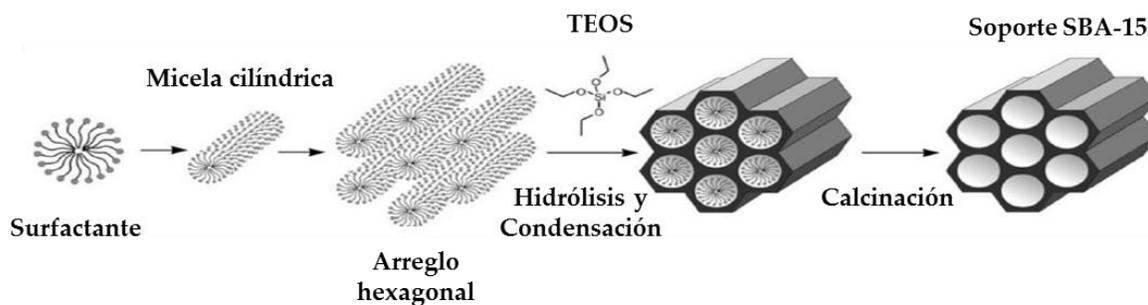


Figura 7. Esquema de síntesis de SBA-15 empleando surfactante no iónico y TEOS como fuente de sílice [58].

#### 4.1.2 Preparación de los Catalizadores de Ni, Pd y Pt

Se prepararon catalizadores vía impregnación de humedad incipiente con cargas teóricas en por ciento en peso de 5.0% Ni/SBA-15, 1.0% Pd/SBA-15 y 1.0% Pt/SBA-15 para el caso de los catalizadores monometálicos y 1.0%Pd 5%Ni/SBA-15, 1%Pt5%Ni/SBA-15 y 1%Pt1%Pd/SBA-15 para los catalizadores bimetálicos. Nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Aldrich); nitrato de

paladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) y ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) fueron utilizados como precursores de cada metal. En este procedimiento se determinó el volumen de impregnación por cada gramo de SBA-15 seco utilizando agua desionizada, obteniéndose en este caso de 3.3 mL/g.

(a) *Catalizadores monometálicos.* En función al volumen de impregnación se preparó la solución de precursor con la cantidad necesaria calculada de éste para obtener la carga metálica deseada para obtener 1 g del catalizador (ver ANEXO 1). Después se impregnó con solución precursora al soporte SBA-15. Posteriormente el material impregnado se secó a temperatura ambiente por 24 h, luego se secó a 100 °C por 12 h y finalmente se calcinó a 500°C por 2 h con una tasa de calentamiento de 3 °C/min.

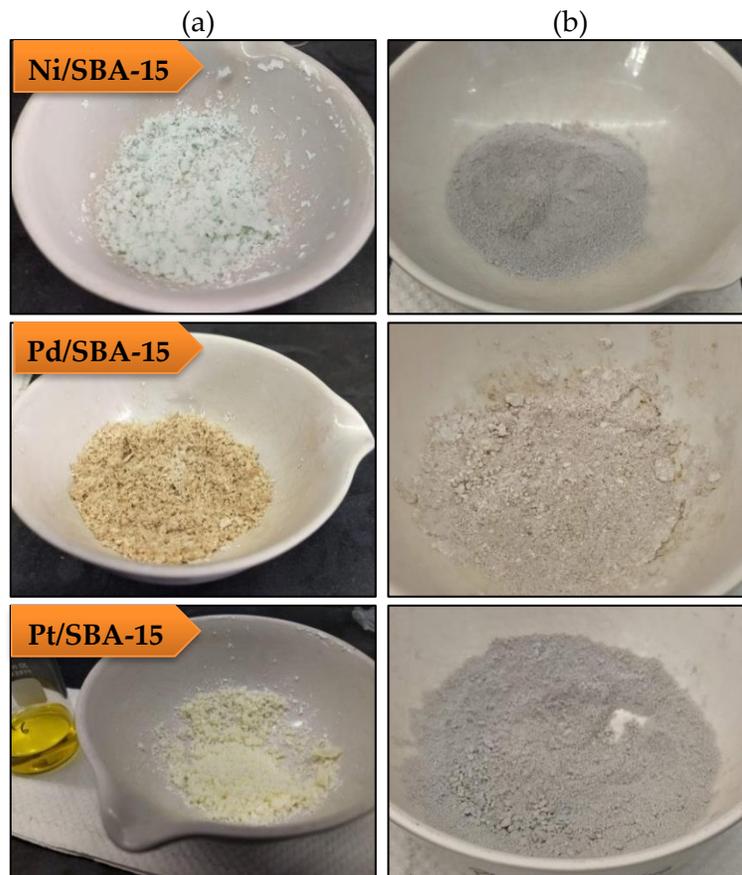


Figura 8. Catalizadores monometálicos a) impregnados y b) calcinados.

(b) *Catalizadores bimetálicos*. De forma similar, se preparó la solución con la cantidad necesaria de cada precursor en función al volumen de impregnación, conteniendo ambos precursores según el caso para obtener las cargas deseadas, posteriormente se llevó a cabo la co-impregnación del soporte SBA-15. Después el catalizador impregnado se secó a temperatura ambiente por 24 h, luego se secó a 100 °C por 12 h y finalmente se calcinó a 500 °C por 2h con una tasa de calentamiento de 3 °C/min.



Figura 9. Catalizadores bimetálicos a) impregnados y b) calcinados

Los contenidos metálicos deseados y la nomenclatura asignada para cada catalizador, se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Nomenclatura de catalizadores preparados.

Nomenclatura	Descripción de catalizador
Ni/SBA-15	5 % p/p Ni/SBA-15 catalizador monometálico preparado por impregnación de humedad incipiente
Pd/SBA-15	1 % p/p Pd/SBA-15 catalizador monometálico preparado por impregnación de humedad incipiente
Pt/SBA-15	1 % p/p Pt/SBA-15 catalizador monometálico preparado por impregnación de humedad incipiente
PdNi/SBA-15	1 % p/p Pd - 5 % p/p Ni/SBA-15 catalizador bimetálico preparado por co-impregnación de humedad incipiente
PtNi/SBA-15	1 % p/p Pt - 5 % p/p Ni/SBA-15 catalizador bimetálico preparado por co-impregnación de humedad incipiente
PdPt/SBA-15	1 % p/p Pd - 1 % p/p Pt/SBA-15 catalizador bimetálico preparado por co-impregnación de humedad incipiente

Forma generalizada  $M_1M_2/SBA-15$ ,  $M_1$ : metal 1 en nomenclatura,  $M_2$ : metal 2 en nomenclatura

## 4.2 Caracterización de Soporte y Catalizadores

### 4.2.1 Fisisorción de Nitrógeno

En su gran mayoría, los catalizadores empleados en reacciones catalíticas heterogéneas consisten de materiales sólidos porosos cuyas características son determinantes en el comportamiento de una reacción catalítica en el medio de reacción [59]. Las propiedades texturales de estos materiales dependen tanto del método de síntesis como de las sustancias precursoras empleadas. Así mismo, un catalizador típico puede contener uno o más grupos de poros cuyo tamaño y volumen dependen igualmente del método de preparación y del soporte utilizado.

Los poros se clasifican en distintas clases dependiendo de su tamaño [60]:

1. Microporos, tamaño menor de 2 nm
2. Mesoporos, tamaño entre 2 a 50 nm
3. Macroporos, tamaño mayor a 50 nm

Los poros pueden tener una forma regular o más comúnmente, una forma irregular. La forma geométrica más similar se utiliza para representar la forma del poro (Figura 10): cilindros, rendijas, huecos entre esferas sólidas interconectadas.

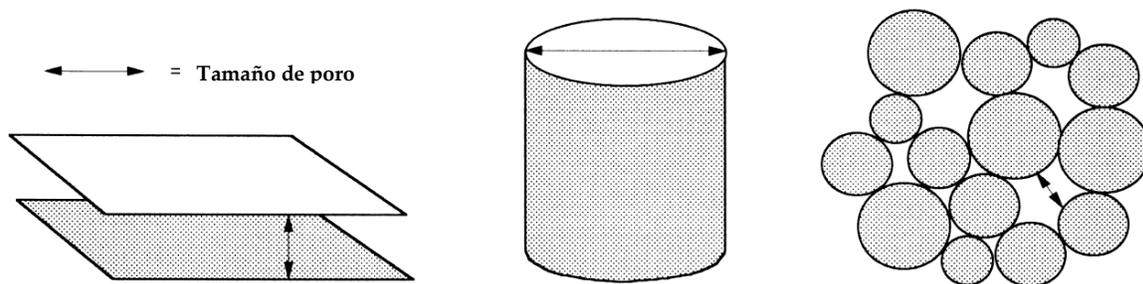


Figura 10. Modelos comunes de poros [59].

Los poros pueden estar cerrados (no accesibles desde el exterior), ciegos (abiertos en un solo extremo) o abiertos (en ambos extremos). Cada poro puede ser aislado o puede conectarse a otros poros para formar una red porosa lo cual ocurre con mayor frecuencia (Figura 11).

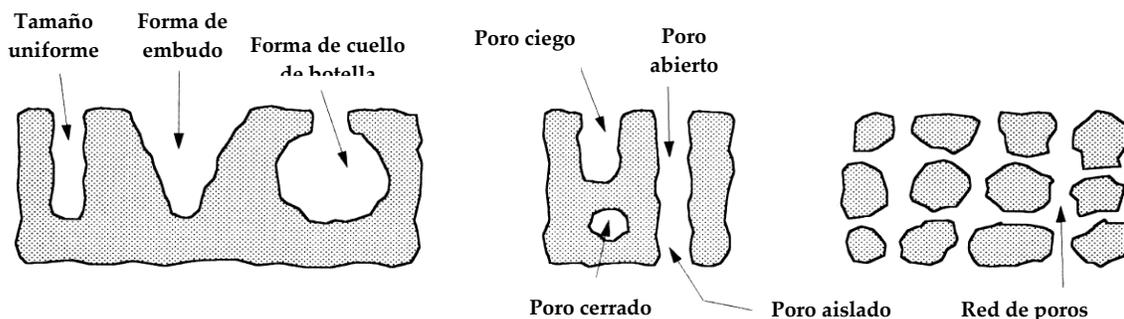


Figura 11. Tipos de poros [59].

La fisiorción de nitrógeno representa la técnica mayormente empleada para determinar las propiedades texturales de sólidos porosos. Esta caracterización permite obtener información sobre dichas propiedades tales como: área específica superficial, volumen de poro, diámetro de poro entre algunas otras.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de soporte y catalizadores se obtuvieron en un analizador automático *Micromeritics ASAP 2020* a temperatura de  $N_2$  líquido ( $-197.5\text{ }^\circ\text{C}$ ). Previamente las muestras se desgasificaron a una temperatura de  $270\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h. El área superficial específica de cada muestra fue calculada por el método BET ( $S_{\text{BET}}$ , ver ANEXO 2) [61]. El volumen total de poro ( $V_P$ ) fue determinado por adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98 y las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron de las isothermas de adsorción

y desorción mediante el método BJH (ver ANEXO 3) [62]. Los diámetros de mesoporos reportados ( $D_p$ ) corresponden al punto máximo de la distribución de tamaño de poro tanto para la isoterma de adsorción como para la de desorción, mientras que el área de microporos ( $S_{\mu}$ ) fue estimada usando la correlación de t-Harkins y Jura. Esta técnica de determinación de área específica tiene un error experimental de 3 a 5 % en sus mediciones.

#### 4.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de distintos materiales, suelos, minerales, aleaciones, metales, materiales catalíticos, ferroeléctricos y luminiscentes entre otros. Este tipo de análisis ofrece información que permite determinar la estructura cristalina y la composición de un material, e incluso poder calcular los tamaños de cristal. El difractograma que se obtiene de este análisis está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos. La caracterización e identificación de la composición de una muestra se hace a partir del perfil (o patrón) de difracción de rayos X característico para cada compuesto natural o sintético, que es como una huella digital [63]. Los materiales se identifican en la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* [ICCD, 2010] que reporta las condiciones del análisis, así como los perfiles de difracción de polvos, las distancias interplanares, las intensidades relativas y los índices de Miller, entre otros, para diferentes fases cristalinas registradas.

*Ley de Bragg.* Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 12), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo  $\theta$  son  $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$ , esta ecuación es la ley de Bragg.

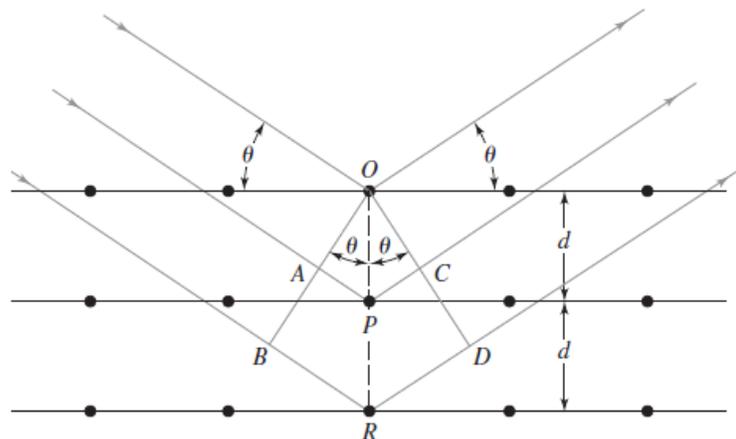
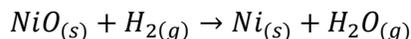


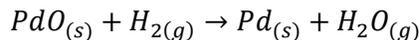
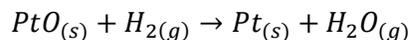
Figura 12. Ilustración de la ley de Bragg [64].

Las mediciones para la caracterización por DRX se llevaron a cabo en un difractómetro *Siemens D500*, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y una velocidad de goniómetro de  $1^\circ$  ( $2\theta$ ) por minuto. Los patrones de DRX de las muestras se registraron desde  $10^\circ$  hasta  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). También se obtuvieron patrones de DRX de ángulos bajos (desde  $0.6^\circ$  hasta  $4^\circ$  ( $2\theta$ )) en un difractómetro Bruker D8 Advance usando baja divergencia y rendijas de dispersión de  $0.5^\circ$ . Es importante mencionar que la técnica de DRX puede detectar desde 1% hasta 15% inclusive de impurezas dependiendo del material que se analice. Además esta técnica solo detecta cristales con tamaños superiores a 5 nm.

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

Este análisis es utilizado para caracterizar las etapas de reducción de óxidos metálicos presentes en catalizadores oxidados. Con ella se puede conocer el grado de reducción de un óxido metálico y la temperatura de reducción de las especies metálicas presentes en la muestra. Además, un perfil de reducción completo puede sugerir información relacionada a la fuerza de interacción del metal con el soporte. La técnica consiste en hacer pasar un flujo de  $\text{H}_2$  sobre una muestra que contenga un metal en estado oxidado, mientras se calienta la muestra a una rampa de calentamiento fija. Se registra el consumo de gas, el cual está relacionado con las especies la reducción de metal oxidadas presentes en un catalizador.





El consumo de hidrógeno se grafica en función de la temperatura generando un perfil o termograma, cuyos picos, posición, forma, temperatura de máximo de reducción, área bajo la curva e intensidad de los picos de reducción depende de la naturaleza y concentración de las especies químicas presentes en la muestra y de la interacción entre el metal y el soporte en cada catalizador.

Los experimentos de caracterización por TPR fueron implementados en un analizador automático *Micromeritics AutoChem II 2920* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). A las muestras analizadas se les realizó un pretratamiento *in situ* en un reactor de cuarzo a 400°C durante 2h en flujo de aire y posteriormente se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de argón.

La etapa de reducción se llevó a cabo de acuerdo con las siguientes características, de 50 a 1000°C con una tasa de calentamiento de 10°C/min haciendo pasar un flujo de mezcla H<sub>2</sub>:Ar 10:90 mol:mol de 50 mL/min. Se obtuvieron perfiles de reducción con los cuales se determinaron los consumos de hidrógeno integrando las áreas bajo la curva y relacionándolas con el volumen de hidrógeno consumido.

#### **4.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis)**

La técnica de caracterización mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas en un material, siempre y cuando estas especies presenten transiciones entre niveles moleculares separado por energías del orden de la región UV-visible de la radiación electromagnética y ésta permite estudiar el entorno de algunos átomos metálicos.

Los espectros electrónicos UV-vis de las muestras se registraron en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 100 equipado con un accesorio de reflectancia difusa para muestras sólidas a temperatura ambiente. En los espectros UV-Vis DRS, se representa F(R) contra la longitud de onda, siendo F(R) la función

de Kubelka-Munk, que depende del valor de la reflectancia difusa cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia.

#### **4.2.5 Análisis Elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)**

La microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado ampliamente en investigación de materiales debido a que permite obtener imágenes de alta resolución.

El principio para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido consiste en generar un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes EI) y utilizar un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre la muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios SE y retrodispersados BSE) como respuesta al impacto electrónico. Los electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos *Everhart Thorneley* y *SED* (“Solid State Detector”) que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una “imagen” aunque no se usen fotones. Si, además, se trabaja en alto vacío, y se reemplaza el detector de los SE convencional (*Everhart Thorneley*) por uno que genera campo eléctrico para llevar los SE hacia el cuerpo del detector, entonces se puede hacer ESEM (*Environmental SEM*) o SEM ambiental, el cual es una técnica muy usada en la actualidad para poder tomar imágenes de muestras que son más complicadas a la hora de tratarse: a) muestras aislantes, b) sensibles al vacío o radiación, c) muestras en estado líquido. En la Figura 13 se presenta un esquema del equipo empleado para este análisis.

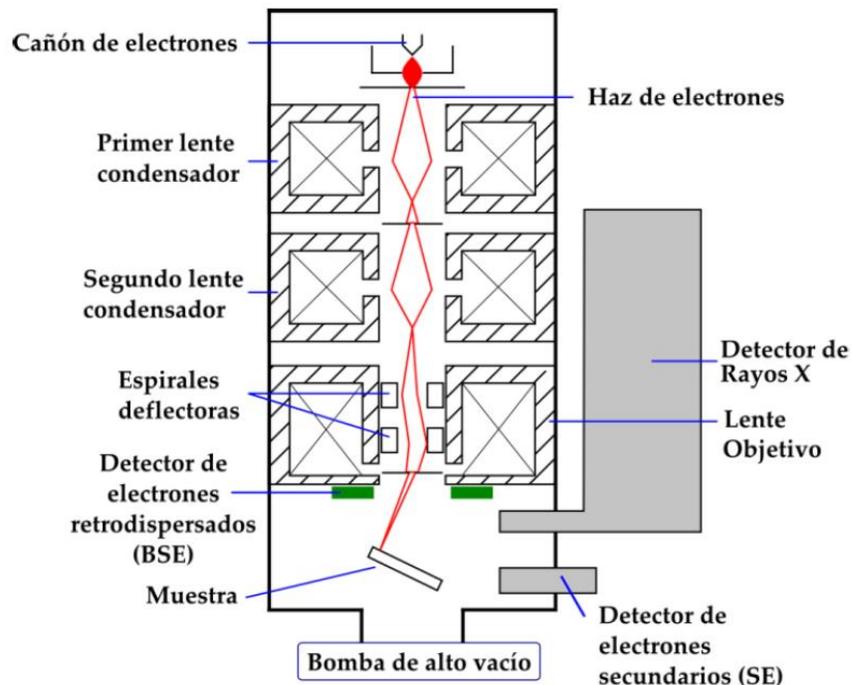


Figura 13. Esquema de un equipo de SEM [tomado bajo licencia de CC BY-SA 3.0 de Wikimedia commons].

Los dispositivos para generar el haz de electrones son generalmente de dos tipos: Emisores termoiónicos o los cañones de emisión de campo (FEG, *Field Emission Gun*) [65].

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE). Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de procesos diferentes. Como se muestra en la Figura 14, los electrones SE se generan por la colisión de los EI con los átomos superficiales de la muestra; son electrones de baja energía ( $\sim 10\text{-}50\text{ eV}$ ), y como provienen de la superficie pueden escapar con información de la morfología de la muestra (información topográfica). Los SE son mayores en número que los EI, por lo cual se puede saber que no son simplemente electrones EI reflejados que no interactúan con la muestra. Ahora bien, pueden existir electrones SE1 y SE2 ya que algunos electrones EI pueden viajar al interior de la muestra y colisionar con átomos que no necesariamente estén en la superficie de la muestra sino en unas capas atómicas debajo, probablemente (electrones SE2) [64].

Por otro lado, los electrones BSE son electrones que alcanzan a viajar mucho más al interior de la muestra, y aunque no choquen con ningún átomo, generan información acerca de la muestra debido a que son perturbados en su viaje por los campos magnéticos de los núcleos atómicos de la muestra y pueden ser desviados en ángulos mayores de  $180^\circ$ , de forma que pueden escapar de la superficie [66].

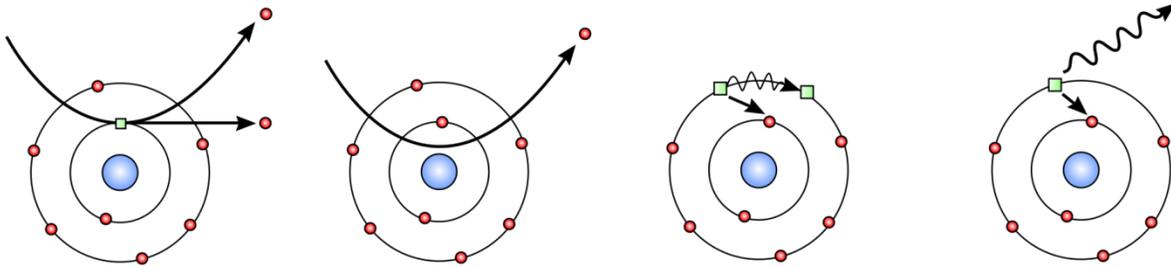


Figura 14. Interacción entre materia y electrones, de izquierda a derecha: electrones secundarios, retrodispersados, Auger, Rayos X [tomado bajo licencia de CC BY-SA 3.0 de Wikimedia commons].

La composición química de la muestra puede determinarse mediante la emisión de rayos X, generados a partir del bombardeo de la muestra por el haz de electrones en el microscopio electrónico de barrido. Estos rayos X son característicos para cada elemento químico y por ello hacen posible determinar su distribución y composición química de una zona en particular de la muestra, o bien la naturaleza de los átomos o iones que lo constituyen.

La principal diferencia entre SEM y TEM es que por un lado en SEM se crea una imagen al detectar electrones reflejados o desprendidos, mientras que en TEM usa electrones transmitidos (electrones que pasan a través de la muestra) para crear una imagen. Como resultado, TEM ofrece información valiosa sobre la estructura interna de la muestra, como la estructura cristalina y la morfología, mientras que SEM proporciona información sobre la superficie de la muestra y su composición.

La composición química de los catalizadores se estimó mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos X (SEM-EDX) realizado en un microscopio JEOL 5900 LV equipado con sistema analítico OXFORD ISIS. Esta técnica tiene un error de hasta 6 % que depende de la concentración de la muestra analizada.

El análisis HRTEM permitió la caracterización de tamaño de partícula de las especies metálicas y de la estructura del soporte. El análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó en un microscopio *JEOL 2010* (poder de resolución 1.9 Å), empleando heptano como agente de dispersión de los catalizadores reducidos, recolectando las muestras en rejillas recubiertas de carbono.

### **4.3 Determinación de Actividad Catalítica**

#### **4.3.1 Reacción de Hidrodesoxigenación de Anisol**

Previo a las pruebas catalíticas, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de activación (reducción) *ex-situ* en un reactor de flujo en forma de "U" a 400 °C por 4 h bajo un flujo de H<sub>2</sub>/Ar (30:70 mol:mol) a presión atmosférica con una tasa de calentamiento de 10 °C/min (Figura 15(a)).

Posteriormente las reacciones se llevaron a cabo en un reactor "batch" de 300 mL de acero inoxidable (Parr) (Figura 15 (b)) con una solución modelo de anisol 0.37 M (Aldrich, 99%) en hexadecano (Aldrich, 99%). En cada prueba catalítica, se emplearon 50 mL de la solución de anisol y 0.1 g de catalizador reducido. Las condiciones de la reacción de hidrodesoxigenación de anisol fueron 280 °C y 7.3 MPa de presión total de H<sub>2</sub> durante 6 h a una velocidad de agitación de 500 rpm. Alícuotas de la reacción fueron tomadas cada 15 minutos durante la primera hora, luego cada 30 minutos durante otra hora y finalmente cada hora. Los análisis de las alícuotas se realizaron en un cromatógrafo de gases *Agilent 6890* equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar no polar de metil siloxano HP-1 (50 m x 0.32 mm diámetro interno y 0.52 μm espesor de película).

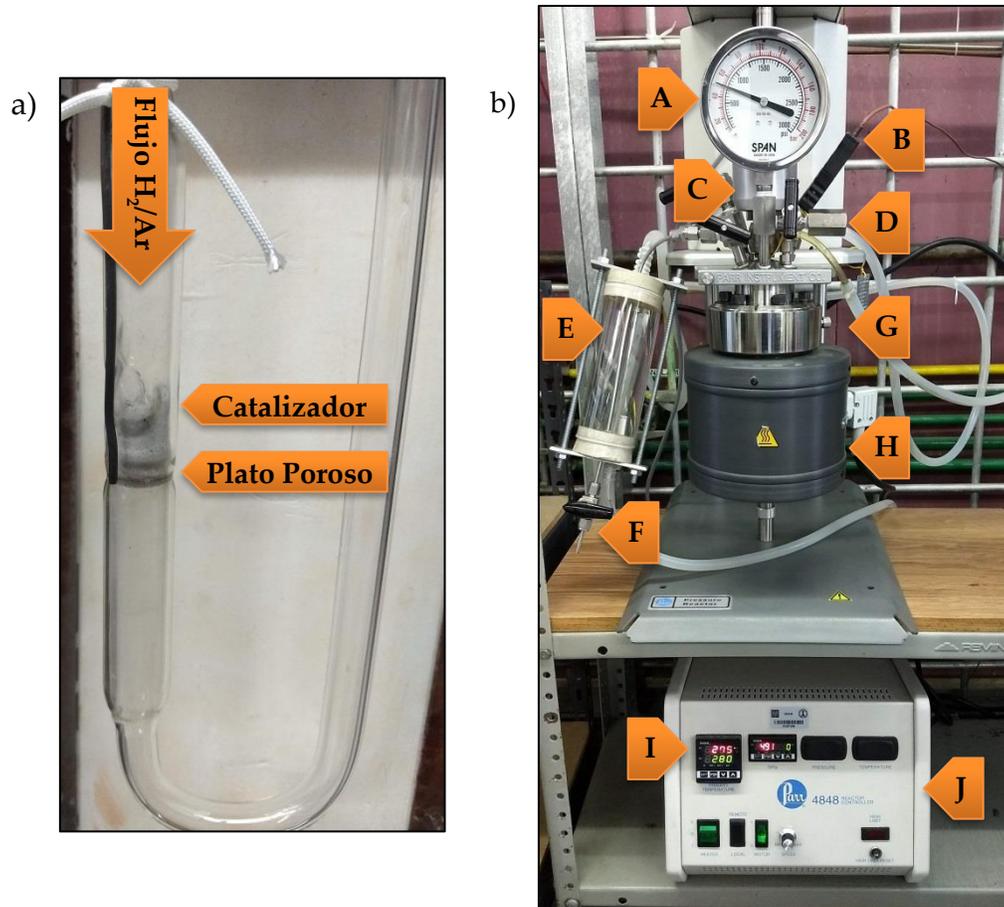


Figura 15. (a) Montaje experimental para la reducción de los catalizadores (reactor en “U”), (b) Montaje experimental del sistema de reacción: A) Manómetro indicador de presión, B) Termopar, C) Agitador, D) Entrada de Carga, E) Enfriador de toma muestra, F) Salida de toma de muestra, G) Reactor de ac. inox., H) Manta de calentamiento, I) Indicador de temperatura y rpm, J) Control.

## 5. Resultados y Análisis de Resultados

### 5.1 Análisis Elemental por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

La composición química de los catalizadores preparados se determinó mediante el método de SEM-EDX. En la Tabla 5 se presentan los resultados de las cargas metálicas obtenidas experimentalmente de cada catalizador en comparación con las cargas metálicas nominales. En ella se observa que la carga metálica depositada sobre el SBA-15 mediante el método de impregnación (co-impregnación) de humedad incipiente es muy cercana a la nominal.

Tabla 5. Contenido metálico en por ciento en peso de los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados.

Catalizador	Carga Metálica (%p/p)			
	Teórica		Experimental	
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>
<b>Ni/SBA-15</b>	5	-	5.04 ± 0.5	-
<b>Pd/SBA-15</b>	1	-	1.05 ± 1.9	-
<b>Pt/SBA-15</b>	1	-	0.83 ± 0.01	-
<b>PdNi/SBA-15</b>	1	5	0.81 ± 0.01	4.46 ± 0.2
<b>PtNi/SBA-15</b>	1	5	1.01 ± 0.01	5.05 ± 0.3
<b>PdPt/SBA-15</b>	1	1	0.81±0.02	0.66 ± 0.04

M<sub>1</sub>: metal 1 en nomenclatura, M<sub>2</sub>: metal 2 en nomenclatura

En la Figura 16 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los catalizadores monometálicos. Las imágenes del lado derecho corresponden a los mapeos realizados para cada metal en cada catalizador. En ellas se puede observar y estimar el nivel de dispersión del metal depositado. En la Figura 16(a) el catalizador Ni/SBA-15 al presentar una carga de 5% se observa una mayor iluminación en las zonas donde existen partículas de níquel, pero incluso con una carga mayor se puede notar que el níquel se distribuye con buena dispersión en la superficie del SBA-15. El catalizador Pd/SBA-15 (Figura 16(b)) con una carga de 1 % de paladio también presenta zonas iluminadas correspondientes a las partículas de paladio, pero en menor nivel que el catalizador de níquel debido a la evidente diferencia de cargas metálicas.

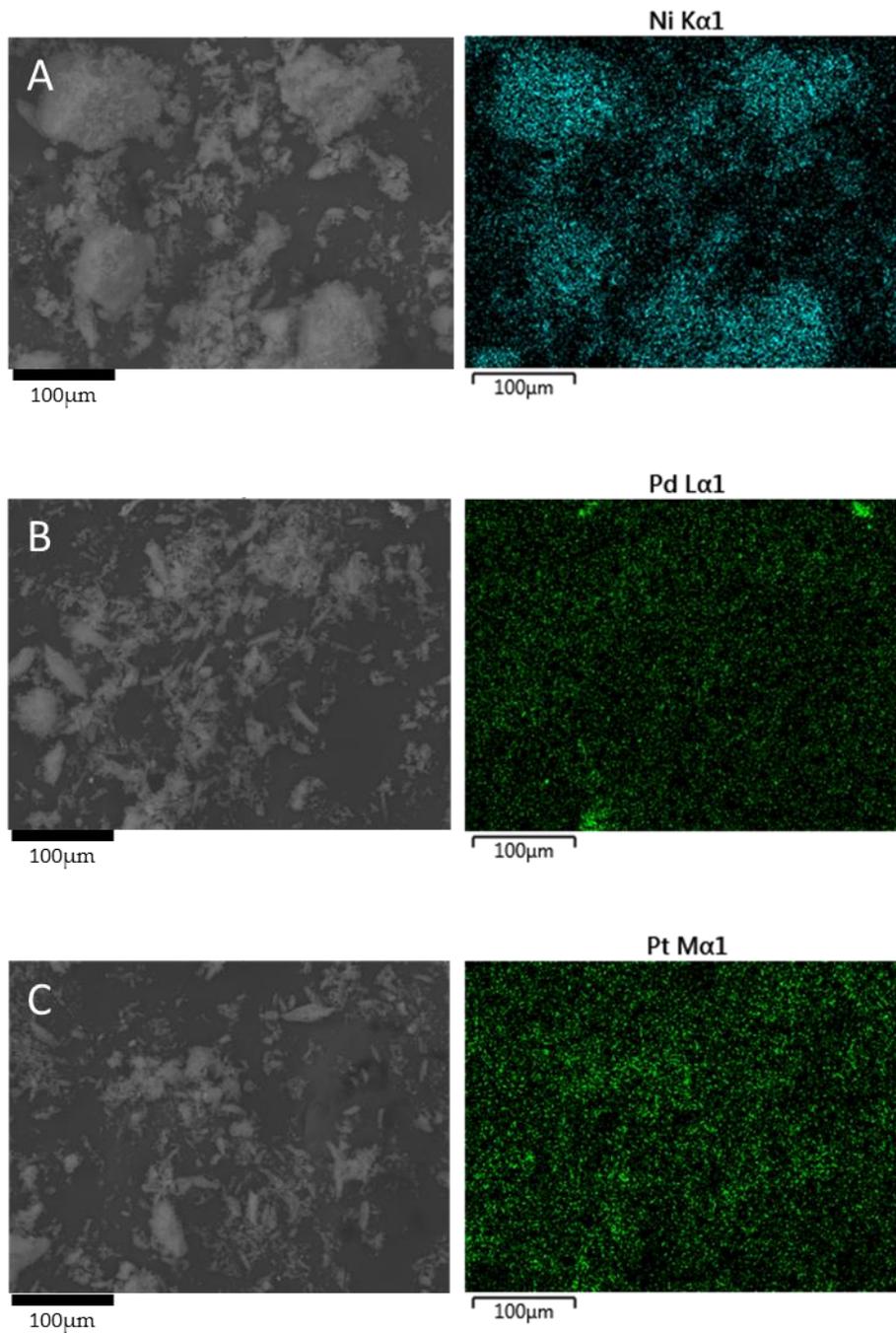


Figura 16. Mapeo de metales depositados de catalizadores monometálicos: (A) Ni/SBA-15, (B) Pd/SBA-15 y (C) Pt/SBA-15.

Y el tercero de la serie de catalizadores monometálicos, el catalizador Pt/SBA-15 (Figura 16(c)) muestra una buena dispersión de Pt sobre la superficie del soporte y sin mostrar grandes aglomeraciones debido a su baja carga metálica (1%Pt).

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Figura 17 se muestran las imágenes obtenidas en microscopía electrónica de barrido de la serie de catalizadores bimetálicos, así como los mapeos de cada metal para cada catalizador.

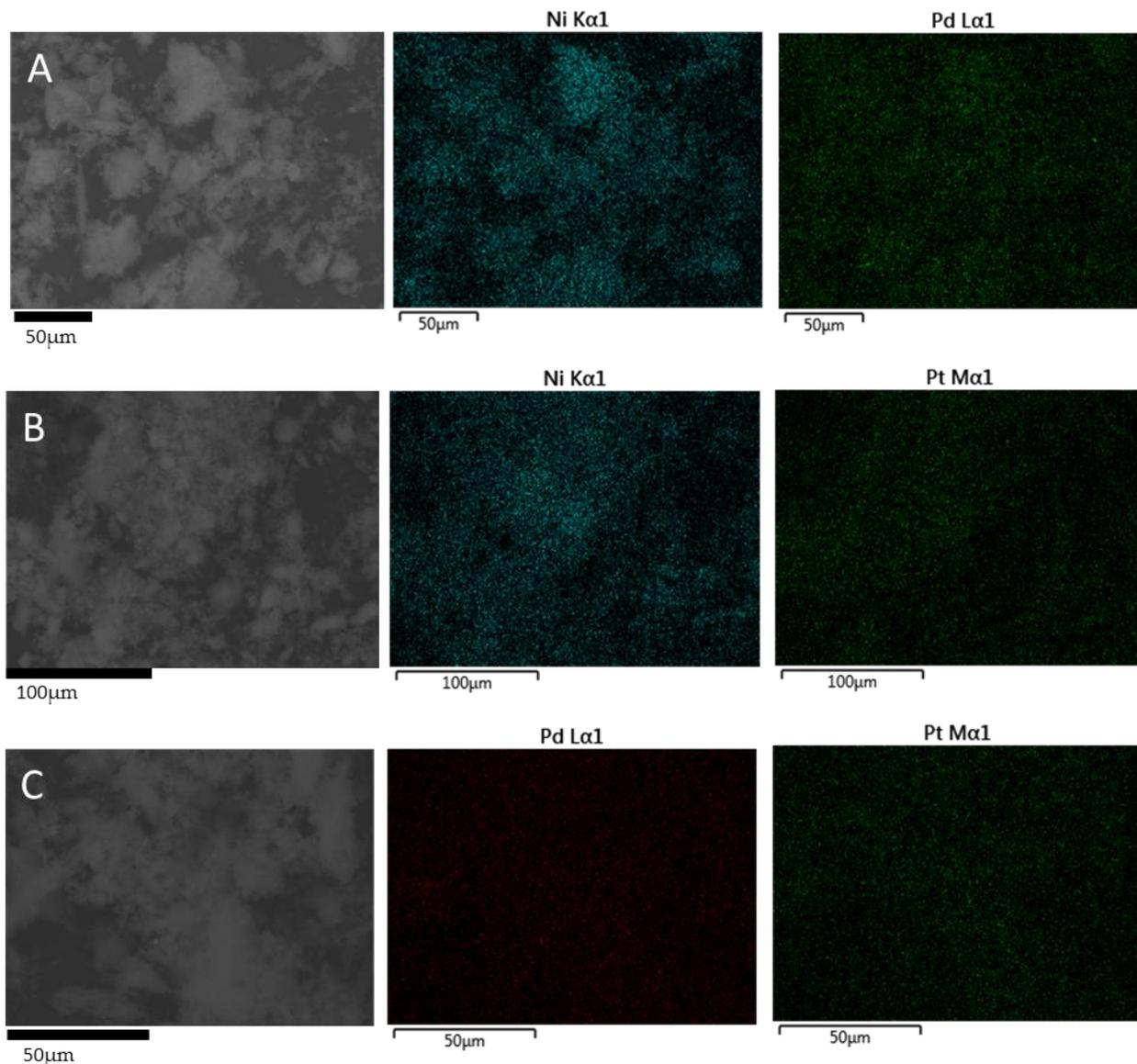


Figura 17. Mapeo de metales depositados de catalizadores bimetálicos: (A) PdNi/SBA-15, (B) PtNi/SBA-15 y (C) PdPt/SBA-15.

Se puede observar en el catalizador PdNi/SBA-15 (Figura 17(a)) que existe una buena dispersión metálica tanto de níquel (5% p/p) como de paladio (1% p/p) los cuales no muestran aglomeración en la superficie del catalizador. En la Figura 17(b) se tiene al catalizador

PtNi/SBA-15, con la carga de níquel (5%p/p) y el platino (1%p/p). Se observan en los mapeos que los metales están mejor dispersos en forma de catalizadores bimetálicos que de forma individual en los mapeos de los catalizadores monometálicos. Esto sugiere una mejor dispersión gracias a las interacciones platino-níquel. Finalmente, en la Figura 17(c), el catalizador PdPt/SBA-15 con cargas metálicas de 1% p/p de paladio y 1% p/p de platino muestran buena dispersión sobre el soporte SBA-15.

### 5.2 Fisisorción de Nitrógeno

En la Figura 18 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> del soporte SBA-15 y los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados. De acuerdo con los resultados obtenidos y a la clasificación de isotermas de adsorción de la IUPAC, el soporte SBA-15 y los catalizadores preparados presentan isotermas de tipo IV, las cuáles son isotermas características de materiales mesoporosos. Además, se observa el fenómeno de histéresis que de acuerdo con la clasificación de histéresis también de la IUPAC corresponde al de tipo H1, la cual está asociada con la presencia de canales de poros cilíndricos uniformes que concuerda con lo esperado de acuerdo con las características principales del material de soporte SBA-15.

En las Figuras 19 y 20 se muestran las distribuciones de tamaños de poro o diámetros de poro correspondientes a los fenómenos de adsorción y desorción que se determinaron bajo el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En la Tabla 6 se reportan dos diámetros de poro distintos, el diámetro de poro de adsorción que se asocia al tamaño de poro al interior de este y el diámetro de poro de desorción atribuido a la boca o entrada del poro. Se puede ver que las distribuciones de tamaño de poro muestran tamaños de poro distintos, esto debido a la irregularidad interna del poro a lo largo de los canales del soporte. Sin embargo, el diámetro de poro de la Tabla 6 corresponde al valor máximo registrado en cada distribución.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

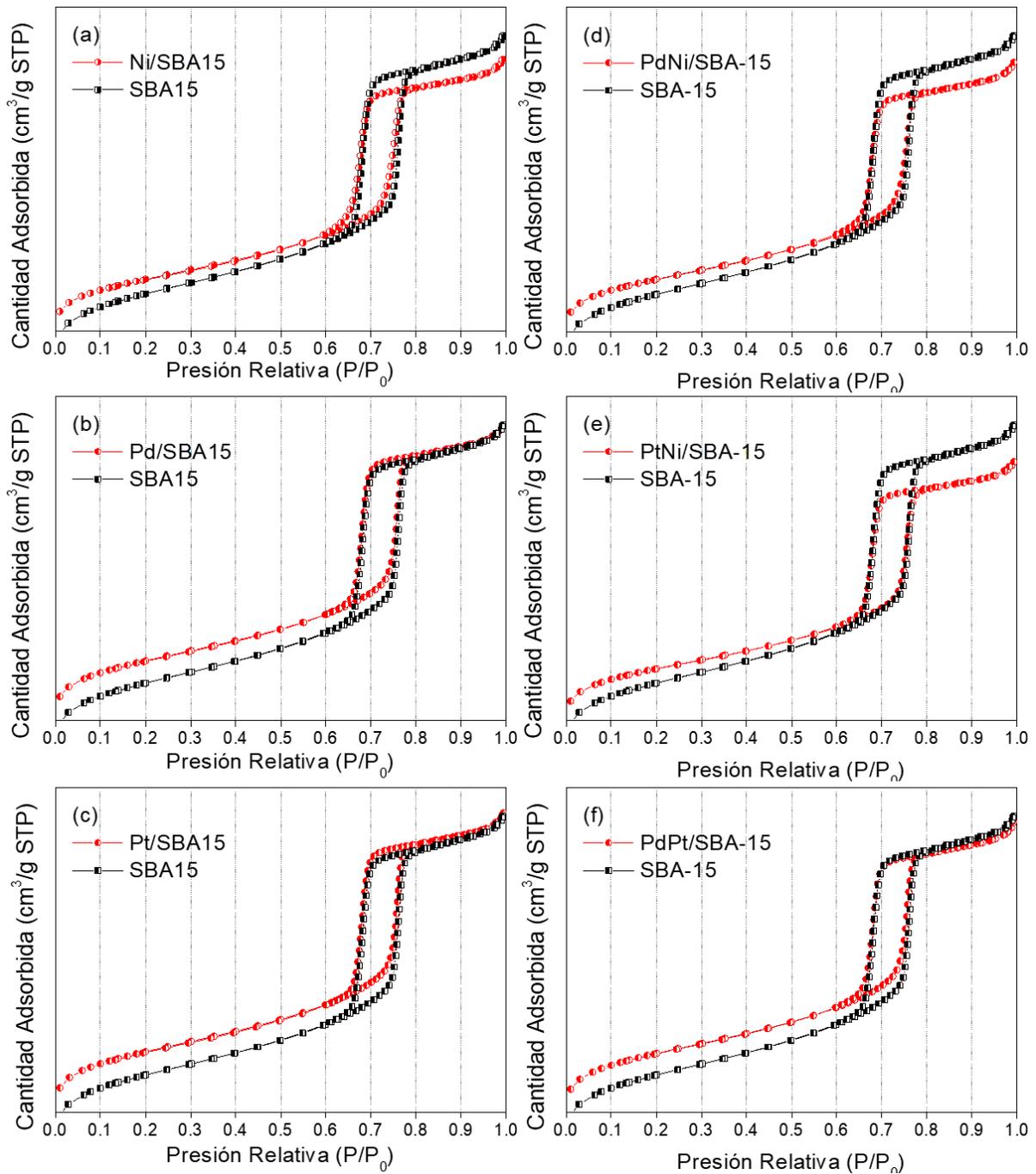


Figura 18. Isothermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 y de los catalizadores (a)Ni/SBA-15, (b)Pd/SBA-15, (c) Pt/BSA-15, (d) PdNi/SBA-15, (e) PtNi/SBA-15, (f) PdPt/SBA-15

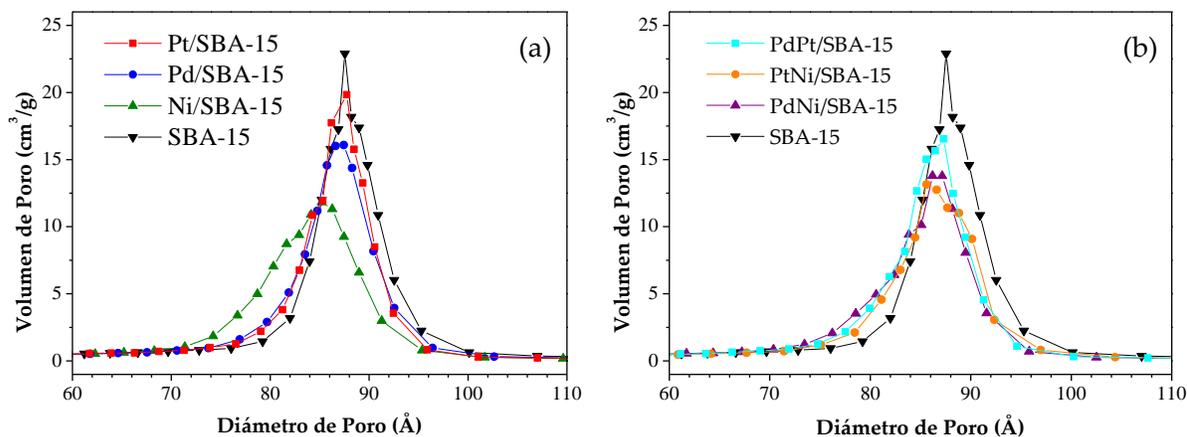


Figura 19. Distribuciones de tamaño de poro de adsorción de soporte y catalizadores: (a) monometálicos y (b) bimetálicos.

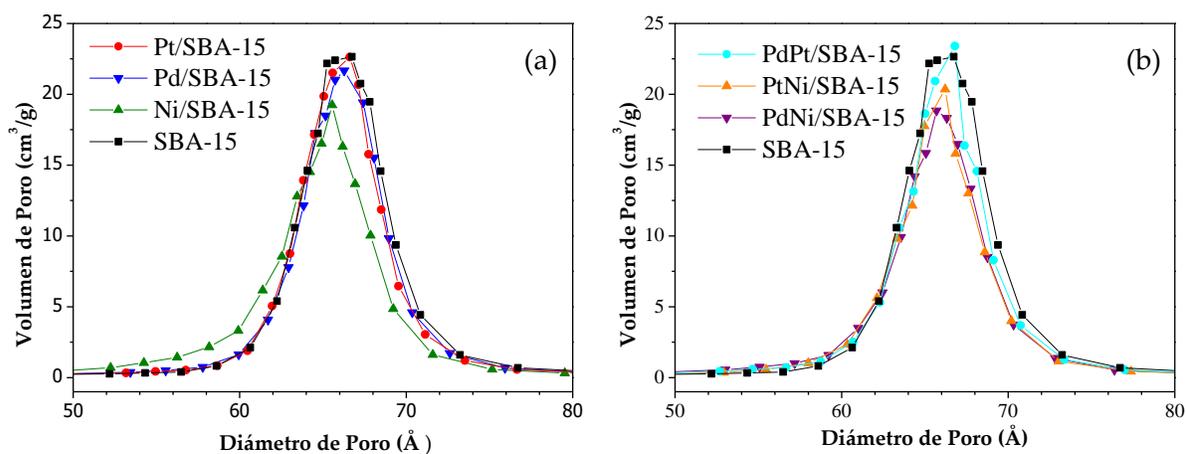


Figura 20. Distribuciones de tamaño de poro de desorción de soporte y catalizadores: (a) monometálicos y (b) bimetálicos.

Todos los catalizadores preparados preservan las mismas características que las del soporte SBA-15 específicamente hablando de la forma de sus isotermas de adsorción. Sin embargo, las propiedades texturales de los catalizadores difieren ligeramente del soporte. En la Tabla 6 se resumen estas propiedades texturales para el soporte y los catalizadores preparados.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 6. Propiedades texturales del soporte y catalizadores preparados.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μ</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>Pads</sub> (nm)	D <sub>Pdes</sub> (nm)
SBA-15	721.5	50.6	1.23	0.0224	8.75	6.67
Ni/SBA-15	599.3	53.1	1.04	0.0227	8.52	6.55
Pd/SBA-15	660.9	51.0	1.12	0.0229	8.74	6.63
Pt/SBA-15	667.6	55.2	1.13	0.0250	8.77	6.66
PdNi/SBA-15	603.5	42.3	1.03	0.0186	8.62	6.57
PtNi/SBA-15	594.8	50.6	0.99	0.0234	8.56	6.62
PdPt/SBA-15	653.0	52.8	1.10	0.0241	8.73	6.68

En todos los catalizadores preparados ocurre una disminución en el área superficial específica. El soporte SBA-15 se tuvo un área superficial específica de 721.5 m<sup>2</sup>/g, para los catalizadores monometálicos 5%Ni, 1%Pd y 1%Pt se observa una disminución del área superficial específica del 16.9, 8.4 y 7.5%, respectivamente. Mientras que para los catalizadores bimetalicos 1%Pd5%Ni, 1%Pt5%Ni y 1%Pd1%Pt se observa una disminución del 16.4, 17.6 y 9.5%, respectivamente, en el área superficial específica. Los resultados coinciden con la observación de que los catalizadores bimetalicos PtNi/SBA-15 y PdNi/SBA-15 presentan mayor disminución en el área BET debido a que su contenido metálico es mayor y que para el catalizador de menor contenido metálico Pt/SBA-15 se observa la menor disminución de área BET.

Con estos resultados se demuestra que la incorporación de estos metales en el soporte SBA-15 mediante el método de impregnación y co-impregnación de humedad incipiente no modifica de forma considerable las características superficiales de este material, haciéndolo ideal para esta metodología de preparación de catalizadores.

### 5.3 Difracción de Rayos X de Ángulos Bajos

En la Figura 21 se presentan los resultados obtenidos del análisis de difracción de Rayos-X de ángulos bajos (0.6 – 4.0 °2θ). El soporte SBA-15 (color negro) presenta tres difracciones bien definidas en las posiciones 0.9°, 1.5° y 1.7° (2θ) los cuales corresponden a los planos de la es-

estructura de poros hexagonal del soporte SBA-15 cuyos índices de Miller son (100), (110) y (200), respectivamente. Estas difracciones están asociadas a la estructura hexagonal ( $p6mm$ ) de dos dimensiones, donde cada poro se encuentra rodeado por otros seis poros [67].

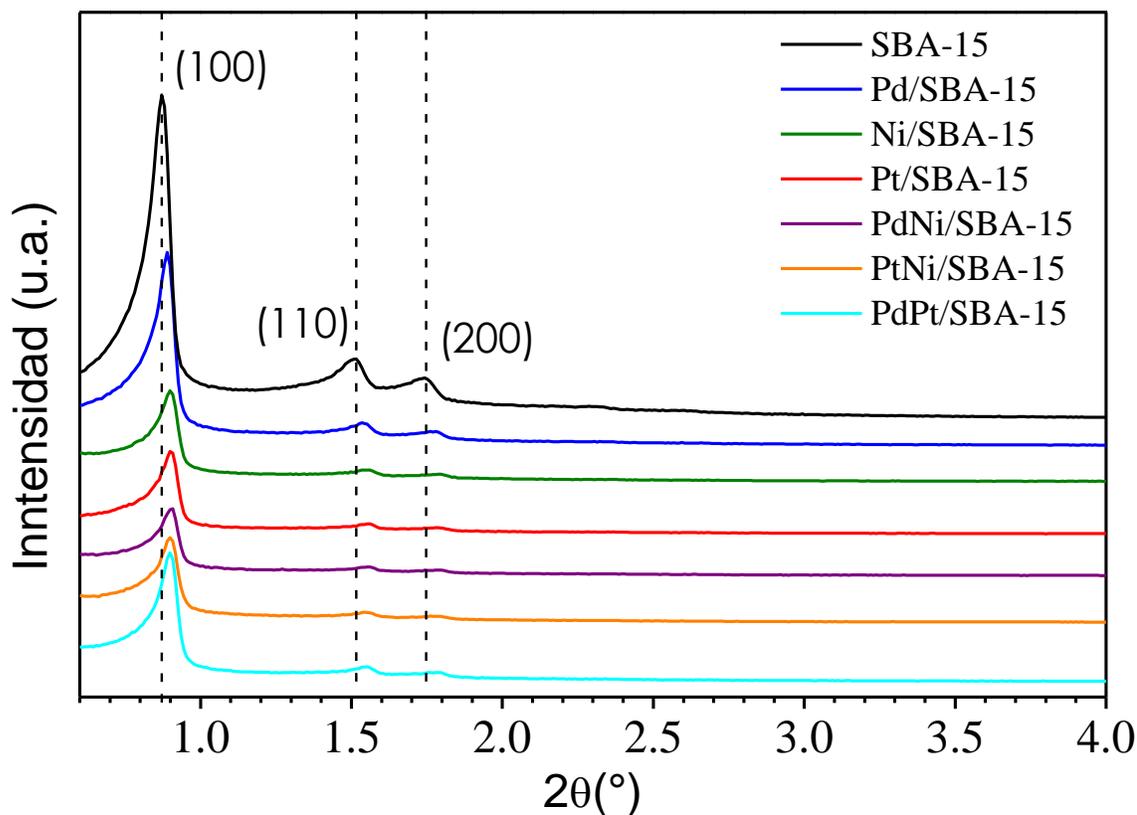


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos de soporte y catalizadores preparados.

También se puede observar en la Figura 21 los difractogramas de los catalizadores metálicos soportados, los cuales presentan las mismas difracciones presentes en el soporte con ligeros desplazamientos en las posiciones de los ángulos ( $2\theta$ ) lo que nos indica que la estructura de poros hexagonal característica del SBA-15 se mantiene aún después de la incorporación de los metales de Ni, Pd y Pt mediante el método de impregnación para el caso de catalizadores monometálicos y co-impregnación en el caso de los catalizadores bimetálicos.

A partir de estos resultados se obtuvo además información relacionada con el parámetro de celda, la cual hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias respecto a la es-

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

estructura cristalina de arreglo hexagonal del soporte y de los catalizadores; también se pudo conocer el espesor de las paredes de los poros de cada material. A partir de la Ley de Bragg que relaciona el espaciamiento interplanar con el ángulo de incidencia de los Rayos X y su longitud de onda (Ec.1) se pudo determinar la distancia entre planos generadas por cada difracción, es decir para cada señal;

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 1.})$$

Donde,

$n$  = número entero

$\lambda$  = longitud de onda de Rayos X incidentes

$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo entre rayos incidentes y planos de dispersión

Posteriormente se empleó la siguiente expresión para determinar el parámetro de celda, la cual relaciona la distancia interplanar ( $d$ ) de un sistema hexagonal con los parámetros de celda del sistema hexagonal ( $a$ ,  $c$ ) y los índices de Miller ( $hkl$ ) de acuerdo con cada plano [(100), (110), (200)] [68]:

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

Así, para el plano (100) la expresión resulta en:

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

Para el plano (110):

$$a = 2 \cdot d_{(110)} \quad (\text{Ec. 4.})$$

Y finalmente para el plano (200):

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{(200)} \quad (\text{Ec. 5.})$$

El espesor de pared puede entonces determinarse empleando el parámetro de celda y el tamaño de poro determinado en el análisis de fisisorción de nitrógeno, haciendo  $\delta = a - D_{Pads}$ .

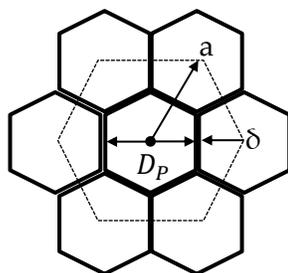


Figura 22. Parámetro de celda y espesor de pared

En la Tabla 7 que sigue a continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos a partir de los cálculos del parámetro de celda y del espesor de pared correspondiente a cada muestra.

Tabla 7. Resultados parámetro de celda “a” y espesor de pared “δ”

Muestra	$2\theta$	$d_{(100)}(\text{Å})$	$a_{(100)}(\text{Å})$	$D_{\text{pads}}(\text{Å})$	$\delta(\text{Å})$
SBA-15	0.87	101	117	88.5	29
Ni/SBA-15	0.90	98	113	85.2	28
Pd/SBA-15	0.89	99	115	87.4	28
Pt/SBA-15	0.90	98	113	87.7	26
PdNi/SBA-15	0.91	97	112	86.2	27
PtNi/SBA-15	0.90	98	113	85.6	28
PdPt/SBA-15	0.90	98	113	87.3	26

Analizando estos resultados se observa que el parámetro de celda de los catalizadores mono- y bi-metálicos es prácticamente el mismo en comparación al del soporte SBA-15, lo que influye también en el espesor de pared ya que debido a que el diámetro de poro de los catalizadores metálicos cambia muy poco en comparación al del soporte SBA-15, el espesor de pared resulta ser el mismo tanto para el soporte SBA-15 como el de los catalizadores (*aprox.* ~ 28-29 Å). Con estas observaciones se puede afirmar con gran certeza que la estructura de poros hexagonal característica del soporte SBA-15 se mantiene aún después de la incorporación de Ni, Pd y Pt tanto en los catalizadores monometálicos como en los bimetálicos, característica que es primordial mantener para garantizar que los catalizadores tengan las propiedades

tanto de resistencia mecánica, térmica, forma y tamaño de poro, etc., que son importantes y de gran influencia para la reacción estudiada. En la Figura 23 se muestra una imagen de HRTEM de un fragmento del soporte donde se aprecia el arreglo hexagonal de los poros, en ella se aprecia que el diámetro de poro aproximadamente mide 8.7 nm, el parámetro de celda es de alrededor de 11 nm y el espesor de pared se encuentra alrededor de 3 nm, esta imagen complementa a la información obtenida por difracción de rayos X de ángulos bajos.

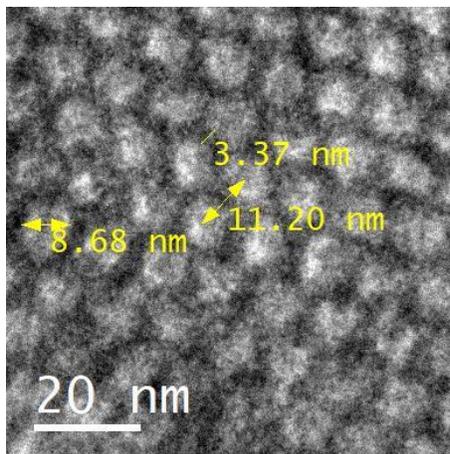


Figura 23. Imagen HRTEM de arreglo de poros de SBA-15, donde se puede observar el diámetro de poro, espesor de pared y parámetro de celda.

### 5.4 Difracción de Rayos X de Polvos

#### 5.4.1 DRX de Catalizadores Monometálicos

En las figuras siguientes se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X de polvos de ángulos altos ( $10 - 80^\circ (2\theta)$ ). En primer lugar, en la Figura 24 se muestran los difractogramas obtenidos del soporte SBA-15 y de los catalizadores calcinados, es decir, de los catalizadores obtenidos directamente después de la última etapa de síntesis.

El difractograma (línea color negro) correspondiente al soporte SBA-15 presenta una señal ancha en el intervalo de entre  $15$  y  $35^\circ (2\theta)$  aproximadamente que corresponde a la sílice amorfa que es característica del SBA-15, y esta señal se presenta en los difractogramas de todos los demás catalizadores naturalmente por ser el soporte.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el difractograma de color verde, Ni/SBA-15 calcinado, se observaron distintas señales de intensidades diferentes en  $37.25^\circ$ ,  $43.28^\circ$ ,  $62.98^\circ$  y  $75.63^\circ$  ( $2\theta$ ) que de acuerdo con la tarjeta de difracción JCPDS 01-071-1179 (ver ANEXO 4) corresponden respectivamente a los planos (111), (200), (220) y (311) de la fase cristalina del óxido de níquel (NiO) en sistema cúbico. En color azul, Pd/SBA-15 calcinado, se observan señales en las posiciones  $33.90^\circ$ ,  $41.80^\circ$ ,  $54.82^\circ$ ,  $60.39^\circ$  y  $71.57^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponden a los planos (101), (110), (112), (103) y (211) reportados en la tarjeta de difracción JCPDS 00-043-1024 (ver ANEXO 4) que indican la presencia de la fase cristalina de óxido de paladio (PdO) en sistema tetragonal.

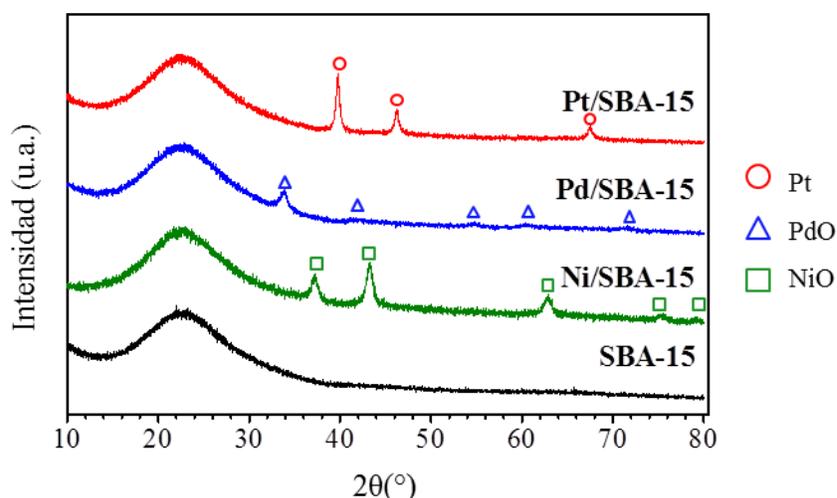


Figura 24. Difractogramas de ángulos altos de catalizadores monometálicos calcinados.

Finalmente, en el difractograma de color rojo, Pt/SBA-15 calcinado, se tienen las señales en  $39.77^\circ$ ,  $46.31^\circ$  y  $67.52^\circ$  ( $2\theta$ ) los cuales según la tarjeta de difracción JCPDS 00-004-0802 (ver ANEXO 4) son atribuidos a los planos (111), (200) y (220), respectivamente, de la fase cristalina del platino ( $Pt^0$ ) en sistema cúbico. No se detectó la fase de óxido de platino ( $PtO$ ), el cual tiene localizados sus tres picos de mayor intensidad en  $33.53^\circ$ ,  $54.33^\circ$  y  $60.06^\circ$  ( $2\theta$ ) (JCPDS 00-042-0866) (ver ANEXO 4). Esto concuerda con otros trabajos sobre catalizadores de platino soportados, S. Chytil y colaboradores [69] quienes depositaron 0.38% p/p de Pt en SBA-15 mediante el método de impregnación de humedad incipiente y calcinación a  $300^\circ\text{C}$  por 2h y J. Pérez-Ramírez y colaboradores [70] quienes depositaron 1% p/p de Pt en USY (“UltraStable Y Zeolite”) por el método de intercambio iónico y calcinación a  $552^\circ\text{C}$  por 5 h, tampoco obser-

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

varon fases de óxido de platino y las señales de difracción de rayos X las atribuyeron a Pt metálico en sistema cúbico.

Posteriormente a los catalizadores se les realizó un tratamiento térmico para su activación conocido como “reducción” la cuál es la etapa previa para iniciar la reacción de hidrogenación de anisol: Durante esta etapa el material se somete a un flujo de  $H_2/Ar$  durante 4h a una temperatura de  $400^\circ C$ . Es importante conocer entonces las características de los catalizadores después de esta etapa debido a que se encuentran en estado reducido en el cual se lleva a cabo la reacción. En la Figura 25 se presentan los resultados de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores monometálicos reducidos.

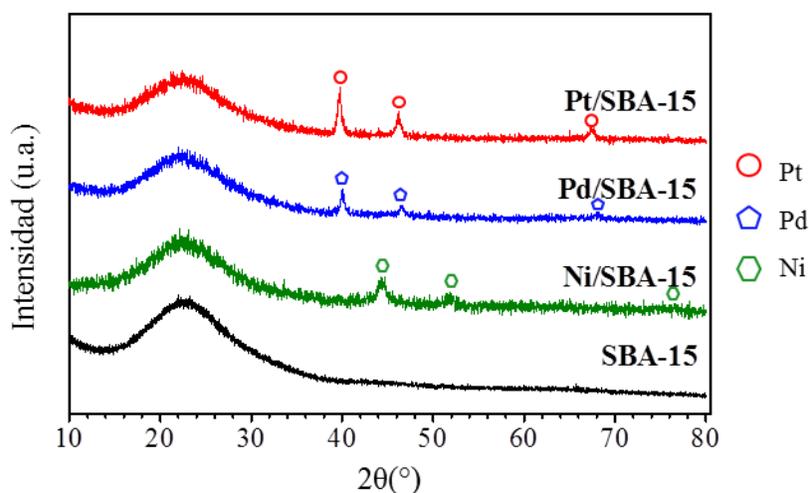


Figura 25. Difractogramas de ángulos altos de catalizadores monometálicos reducidos.

En este caso en la línea verde del catalizador Ni/SBA-15 reducido es posible observar señales distintas al catalizador calcinado, indicando preliminarmente una fase cristalina distinta. Se observan tres señales en  $44.25^\circ$ ,  $51.79^\circ$  y  $76.81^\circ$  ( $2\theta$ ) que de acuerdo a la tarjeta de difracción JCPDS 01-071-4655 (ver ANEXO 4) corresponden a las señales de los planos (111), (200) y (220), respectivamente, de la fase cristalina de níquel metálico ( $Ni^0$ ) en sistema cúbico. Después en la línea azul del catalizador Pd/SBA-15 reducido también se observan señales distintas al catalizador calcinado, tres señales en  $40.11^\circ$ ,  $46.62^\circ$  y  $68.15^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondientes según la tarjeta de difracción JCPDS 00-005-0681 (ver ANEXO 4) a los planos (111), (200) y (220) de la fase cristalina de paladio ( $Pd^0$ ) en sistema cúbico. Y finalmente en la línea roja el catalizador

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Pt/SBA-15 reducido es el único caso donde no se observan señales distintas al catalizador calcinado y esto debido a que incluso previo al tratamiento térmico de reducción, el platino ya se encuentra reducido.

A partir de estos resultados de DRX se estimaron los tamaños de cristal de cada fase cristalina en cada catalizador metálico empleando la ecuación de Scherrer (Ec.6) [71] la cual es una relación que vincula el tamaño de cristal de un sólido con la amplitud de un pico de su patrón de difracción.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 6.})$$

Donde  $\tau$  es el tamaño de cristal (tamaño principal del dominio cristalino ordenado),  $K$  es una constante numérica cuyo valor es = 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X incidentes (0.154 nm),  $\beta$  es el ancho de pico a media altura de la máxima intensidad (FWHM) al cuál se le resta el ancho de línea de corrección del instrumento (0.12) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Los tamaños promedio de cristal, que se determinaron, se reportan en la Tabla 8.

Tabla 8. Tamaños de cristales en catalizadores monometálicos determinados por DRX.

Catalizador	Calcinados			Reducidos		
	Fase cristalina	Señal $I_{\max}$ °(2 $\theta$ )	Tamaño de cristal (nm)	Fase cristalina	Señal $I_{\max}$ °(2 $\theta$ )	Tamaño de cristal (nm)
Ni/SBA-15	NiO (cúbico fcc)	43.28	13.6	Ni (cúbico fcc)	44.25	8.7
Pd/SBA-15	PdO (tetragonal)	33.90	15.4	Pd (cúbico fcc)	40.11	17.6
Pt/SBA-15	Pt (cúbico fcc)	39.77	28.2	Pt (cúbico fcc)	39.77	17.4

Se observa que el tamaño de cristal del catalizador Ni/SBA-15 disminuyó, de cristales de NiO de 13.6 nm a cristales de Ni<sup>0</sup> de 8.7 nm. El tamaño de cristal del catalizador Pd/SBA-15 casi no cambió después de la reducción. El cambio más grande lo presentó el catalizador Pt/SBA-15,

el cual presentó cristales de Pt metálico como catalizador calcinado y también como catalizador reducido, cuyo tamaño de cristal fue de 28.2 nm como catalizador calcinado y de 17.4 nm como catalizador reducido, esto sugiere que durante el proceso de tratamiento térmico en el catalizador Pt/SBA-15, se produjo un fenómeno importante que está muy relacionado a la modificación del grado de dispersión del platino metálico.

#### 5.4.2 DRX de Catalizadores Bimetálicos

Se presentan los resultados de DRX de polvos para los catalizadores bimetálicos. En la Figura 26 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX de los catalizadores bimetálicos calcinados. En el difractograma del catalizador PdNi/SBA-15 calcinado (color morado) se observan distintas señales de diferentes intensidades, las señales más intensas en  $37.24^\circ$ ,  $43.28^\circ$ ,  $62.88^\circ$  y  $75.25^\circ$  ( $2\theta$ ) corresponden a la fase cristalina de óxido de níquel (NiO) en sistema cúbico (JCPDS 01-071-1179), además se observaron señales con menor intensidad en  $34.2^\circ$ ,  $55.03^\circ$  y  $71.77^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponden a la fase cristalina de óxido de paladio (PdO) en sistema tetragonal (JCPDS 00-043-1024). Debido a la baja carga metálica de Pd presente y/o una buena dispersión de la fase de Pd en el soporte se sugiere que existe la probabilidad de que existan pequeños cristales de PdO (<5 nm) bien dispersos en el soporte [72].

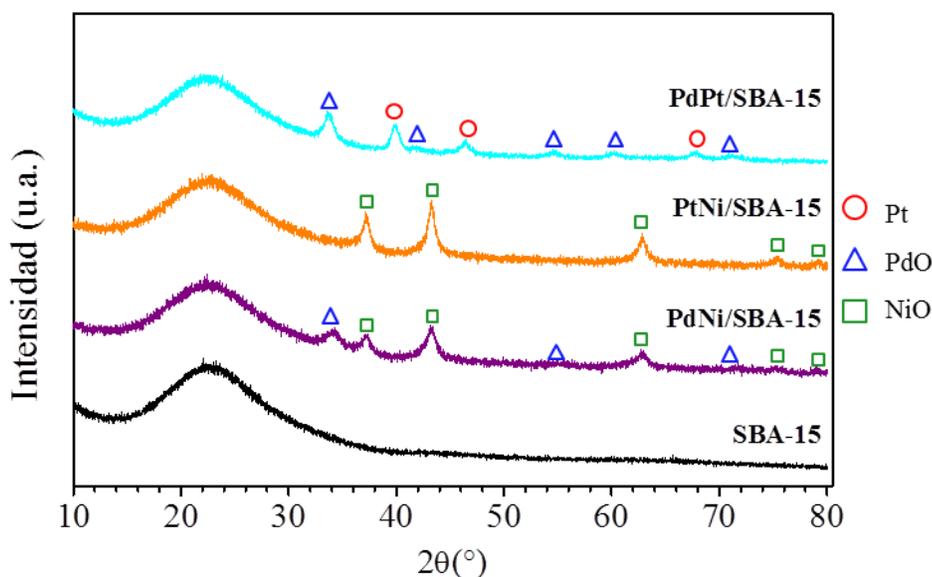


Figura 26. Difractogramas de rayos X de ángulos altos de catalizadores bimetálicos calcinados.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

Posteriormente en el catalizador PtNi/SBA-15 calcinado (color naranja) son apreciables algunas señales en las posiciones  $37.17^\circ$ ,  $43.30^\circ$ ,  $62.80^\circ$ ,  $75.42^\circ$  y  $79.18^\circ$  ( $2\theta$ ) que corresponden a la fase cristalina de óxido de níquel (NiO) en sistema cúbico (JCPDS 01-071-1179). En este catalizador bimetalico no se observó un patrón definido correspondiente a Pt en la difracción de rayos-X, es decir, la intensidad de las correspondientes reflexiones de Pt que esta técnica y el equipo es capaz de medir es mucho más baja en el caso del catalizador bimetalico, por lo que prácticamente podemos decir que no se presentan reflexiones asociadas al Pt, esto sugiere que la mayoría del platino en el catalizador bimetalico debería estar altamente disperso en la superficie del soporte y tener un tamaño de cristal menor a 5 nm (límite medible para DRX) [22].

Y finalmente en el catalizador PdPt/SBA-15 calcinado (color cian) se presentan diferentes señales de distintas intensidades, las señales más intensas se observan en  $39.83^\circ$ ,  $46.44^\circ$  y  $67.88^\circ$  ( $2\theta$ ) las cuales corresponden a la fase cristalina de platino ( $Pt^0$ ) en sistema cúbico (JCPDS 00-004-0802). De igual forma que en el catalizador monometalico de Pt no se observó la fase de óxido de platino ( $PtO$ ). Además, se determinó que las señales presentadas en  $33.73^\circ$ ,  $41.80^\circ$ ,  $54.83^\circ$  y  $71.24^\circ$  ( $2\theta$ ) corresponden a la fase cristalina de óxido de paladio ( $PdO$ ) en sistema tetragonal (JCPDS 00-043-1024).

De igual forma que a los catalizadores monometalicos, a la serie de catalizadores bimetalicos se le sometió a un tratamiento térmico para su activación ( $H_2/Ar$ , 4h,  $400^\circ C$ ) que corresponde a la etapa previa a su empleo en la reacción, y se les denominó catalizadores reducidos. En la figura 27 se presentan los difractogramas obtenidos de DRX de esta serie de catalizadores reducidos.

Para el catalizador PdNi/SBA-15 reducido se observa un ligero cambio en las posiciones de  $2\theta$  para paladio ( $Pd^0$ ) y para níquel ( $Ni^0$ ) lo cual puede indicar que existe una interacción entre estas dos especies generada a partir del tratamiento térmico. Sin embargo, la aleación Pd-Ni no ocurre debido principalmente a que el Pd tiene una baja tensión superficial y un mayor radio atómico que el Ni. Consecuentemente, el Pd tiende a ser expelido de la matriz de Ni, conduciendo a una fuerte segregación de Pd [73]. Por lo que las posiciones  $40.99^\circ$ ,  $47.6^\circ$  y

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

69.88° ( $2\theta$ ) corresponden muy probablemente a los planos (111), (200) y (220) de la fase cristalina de paladio ( $\text{Pd}^0$ ) en sistema cúbico (JCPDS 00-005-0681). Y en las posiciones 44.44°, 51.87° y 75.8° ( $2\theta$ ) se encuentran las señales asociadas con los planos (110), (200) y (220) de la fase cristalina de níquel ( $\text{Ni}^0$ ) en sistema cúbico.

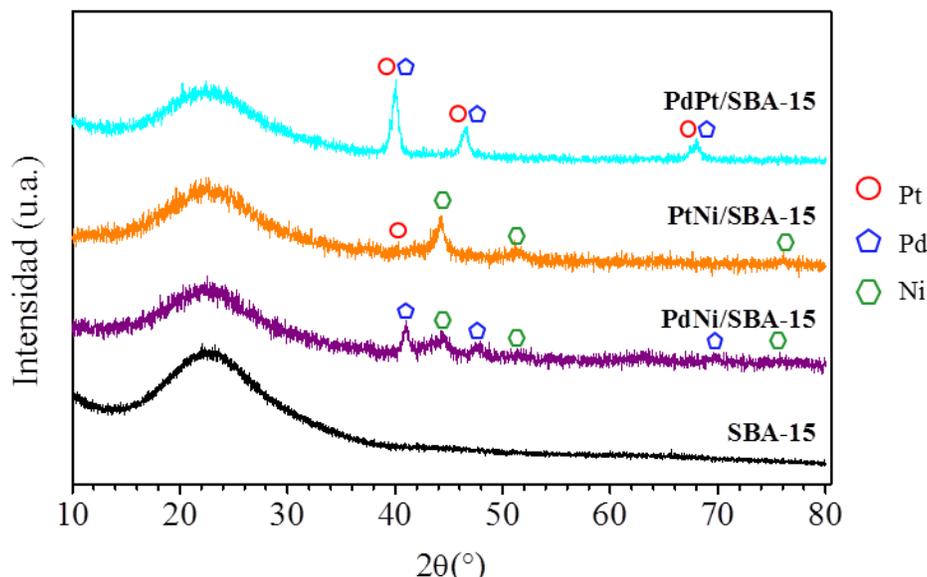


Figura 27. Difractogramas de rayos X de ángulos altos de catalizadores bimetálicos reducidos.

De color naranja, el catalizador PtNi/SBA-15 reducido presenta tres señales definidas en las posiciones 44.25°, 51.20° y 75.93° ( $2\theta$ ), las cuales corresponden a la fase cristalina de níquel ( $\text{Ni}^0$ ) en sistema cúbico (JCPDS 01-071-4655), se aprecia en esas posiciones un ligero desplazamiento (del orden de los decimales) en comparación con las posiciones de las señales de Ni reducido del catalizador monometálico, esto se debe principalmente a interacciones con las partículas de Pt. Sin embargo, tampoco hay evidencia contundente que asegure que las especies de Pt y Ni se encuentren formando una aleación. Adicionalmente no se observó un patrón definido para la especie de Pt metálico por lo que se sugiere que el platino se encuentra mejor disperso en la superficie del soporte con un tamaño de cristal menor a 5nm (límite medible de DRX).

Finalmente, el difractograma de color cian, el catalizador PdPt/SBA-15 reducido muestra tres señales bien definidas en las posiciones 40.03°, 46.52° y 68.01° ( $2\theta$ ), que por las características de ambos metales sugieren la formación de una aleación:

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

- Radios atómicos similares, 1.37Å para Pd y 1.39Å para Pt
- Estructuras cristalinas iguales, cúbica centrada en las caras
- Electronegatividades iguales (2.2)

Para Pt, las posiciones de las difracciones de los planos (111), (200) y (220) son 39.76°, 46.24° y 67.45° (2θ), respectivamente. Para Pd, las posiciones de las difracciones de estos mismos planos (110), (200) y (220) son 40.11°, 46.66° y 68.08° (2θ), respectivamente. Y finalmente, para la aleación PtPd, estas posiciones de los planos (110), (200) y (220) se encuentran localizadas en 39.92°, 46.43° y 67.76° (2θ) (JCPDS 04-017-6714 Pd<sub>0.25</sub>Pt<sub>0.75</sub>) (ver ANEXO 4).

Las posiciones de las difracciones en cada metal de forma individual son muy similares, y éstas a su vez son muy parecidas a las posiciones de las difracciones para la aleación PtPd por lo que existe una alta probabilidad de que estos dos metales hayan formado una aleación durante la etapa de tratamiento térmico (reducción) a 400°C.

Los tamaños promedios de cristal se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer y los resultados se reportaron en la Tabla 9, a continuación:

Tabla 9. Tamaños de cristales en catalizadores bimetalicos determinados por DRX.

Catalizador	Calcinaados			Reducidos		
	Fase cristalina	Señal I <sub>max</sub> °(2θ)	Tamaño de cristal (nm)	Fase cristalina	Señal I <sub>max</sub> °(2θ)	Tamaño de cristal (nm)
PdNi/SBA-15	NiO (cúbico fcc)	43.28	8.8	Ni (cúbico fcc) y	44.44	5.0
	PdO (tetragonal)	34.2	7.1	Pd (cúbico fcc)	40.99	14.8
PtNi/SBA-15	NiO (cúbico fcc)	43.30	15.4	Ni (cúbico fcc)	44.25	10.4
PdPt/SBA-15	Pt (cúbico fcc)	39.83	11.7	Pt (cúbico fcc) y Pd (cúbico fcc)	40.03	13.7
	PdO (tetragonal)	33.73	9.5			

I<sub>max</sub>: Señal de intensidad máxima

### 5.5 Reducción a Temperatura Programada

En esta sección se presentan los termogramas obtenidos de los análisis de reducción a temperatura programada. En la Figura 28 se presenta el perfil de reducción del catalizador Ni/SBA-15. Se observan dos señales definidas en 294°C y 420°C. Esto indica que existen dos especies de NiO de diferentes características que interactúan de distinta forma con el soporte. En primer lugar se tienen especies de NiO reducibles a menor temperatura (294°C), esto debido a que son partículas de menor tamaño localizadas en la superficie del soporte pudiendo ser de dos tipos: partículas altamente dispersas en el soporte SBA-15 o partículas de NiO más pequeñas en la superficie de otras partículas más grandes de NiO que además pueden estar depositadas en la parte longitudinal de la estructura porosa del SBA-15, es decir fuera de los poros cilíndricos que se extienden a lo largo de la superficie del soporte. En segundo lugar, se tienen a especies reducibles de NiO a mayor temperatura (420°C), estas especies tienen una interacción con el soporte más fuerte, esto debido a que las partículas de NiO son encapsuladas en los mesoporos hexagonales del SBA-15, haciendo que su reducción requiera de mayor energía y por lo tanto mayor temperatura.

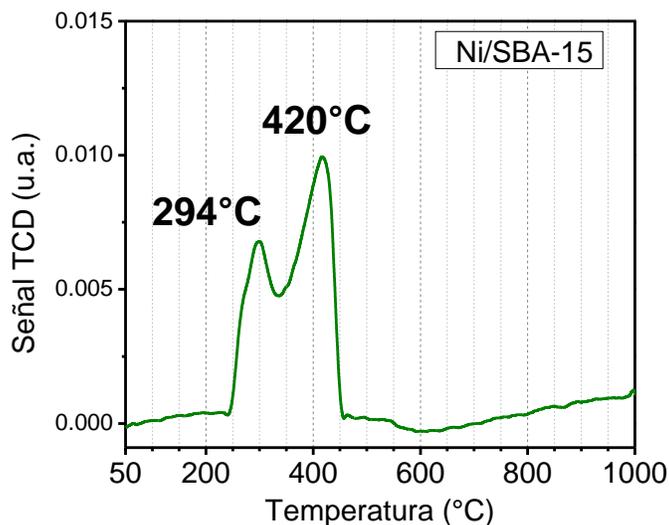


Figura 28. Perfil de reducción de catalizador Ni/SBA-15.

El siguiente perfil de temperaturas corresponde a la reducción del catalizador monometálico de Pd/SBA-15 y se presenta en la Figura 29. Se observa una señal muy pequeña que prueba la

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

reducción de PdO a Pd<sup>0</sup> alrededor de 100°C, debido a la carga metálica baja, esta señal no es tan intensa en comparación al catalizador de níquel. Se sabe además de la literatura [72] que el paladio se reduce aproximadamente en este intervalo de temperatura por lo que el perfil de reducción no está tan bien definido en comparación al catalizador de 5% en peso de níquel.

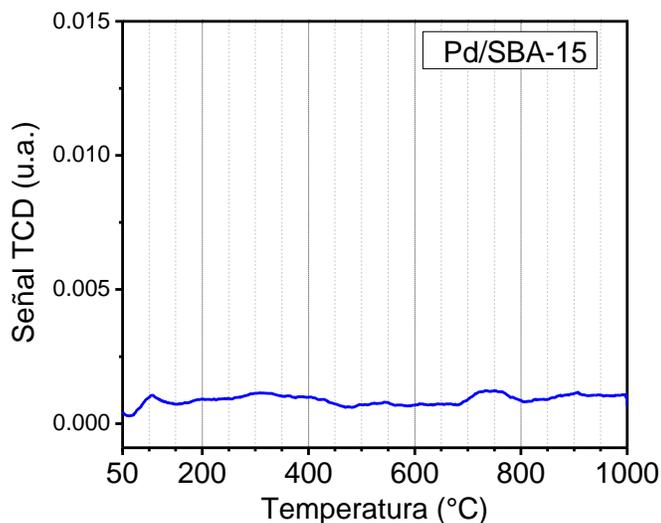


Figura 29. Perfil de reducción de catalizador Pd/SBA-15.

Posteriormente en la Figura 30 se muestra el perfil de reducción del catalizador Pt/SBA-15. En este perfil no se observan etapas de reducción en el catalizador Pt/SBA-15. Esto se debe a que a la alta temperatura de calcinación (500°C) que se utilizó para la preparación del catalizador ocurre la formación de especies de platino ya reducidas [75, 76].

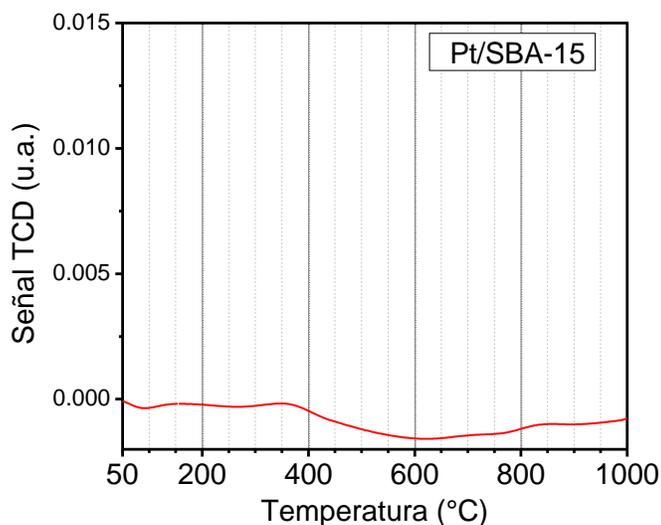


Figura 30. Perfil de reducción de catalizador Pt/SBA-15.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Esto concuerda con lo observado en los resultados de difracción de rayos X de ángulos altos, donde las especies metálicas cristalinas presentes fueron solamente especies  $Pt^0$ .

Una vez analizados los casos de catalizadores monometálicos se presentan a continuación los resultados que se obtuvieron de los catalizadores bimetalicos. En la Figura 31 el TPR del catalizador de PdNi/SBA-15 muestra una señal bien definida en 297 °C y un hombro en 410 °C. Es importante recordar que en el caso de Ni/SBA-15 los picos presentados se encontraban en 294°C y 420°C, donde el pico de mayor temperatura fue mayor en comparación al primero. Ahora bien, en el caso del catalizador bimetalico PdNi/SBA-15 existe una disminución en el pico de las especies reducibles de NiO con mayor fuerza de interacción con el soporte y un aumento de intensidad en el pico de menor temperatura que corresponde a las especies de NiO de menor fuerza de interacción con el soporte. Esto es un claro efecto de la presencia del paladio en el catalizador bimetalico. Se sabe que el paladio es una especie que se reduce de PdO a Pd<sup>0</sup> fácilmente a temperaturas relativamente baja alrededor de 100 °C.

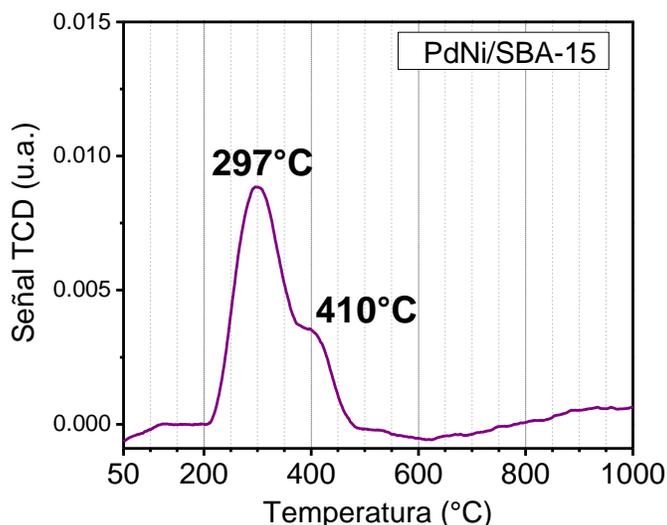


Figura 31. Perfil de reducción de catalizador bimetalico PdNi/SBA-15.

Esto produce el efecto conocido como *spillover* de hidrógeno, esto quiere decir que primero el hidrógeno se disocia en la superficie del paladio metálico y se produce hidrógeno activo. Este hidrógeno activo migra entonces a las cercanías de las especies de NiO y las reduce. Así se obtiene un perfil donde existen más especies de NiO reducibles a menor temperatura y se disminuyen las especies de NiO de mayor fuerza de interacción. J.S. Feeley y colaboradores

explican que en principio la reducción de los clústeres de NiO se debe a una interacción de las partículas de Pd reducidas las cuales pueden quimisorber disociativamente al hidrógeno [77].

Enseguida en la Figura 32 se muestra el perfil de reducción del catalizador bimetalico PtNi/SBA-15. En el perfil de reducción de este catalizador se puede observar una señal a 241°C. Comparando el perfil con el catalizador monometálico de Ni/SBA-15, los dos picos de reducción que presentaba el caso monometálico se han reducido a sólo un pico de reducción para el caso del catalizador bimetalico de PtNi/SBA-15. Y además la presencia de platino ha disminuido la temperatura de reducción hasta 241°C.

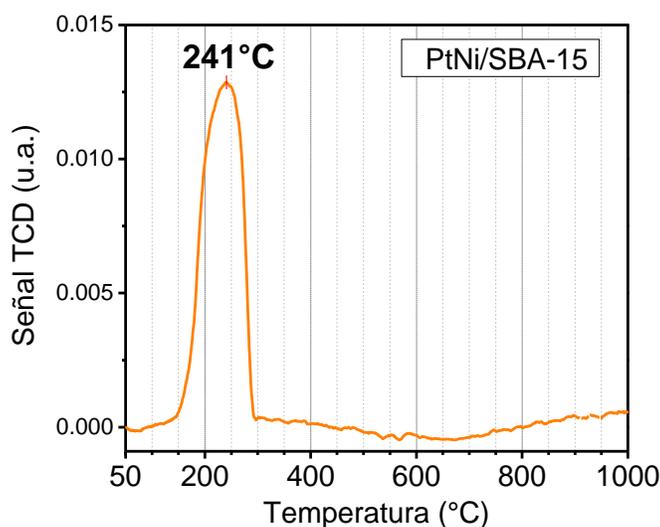


Figura 32. Perfil de reducción de catalizador bimetalico PtNi/SBA-15.

En este caso y similar al caso de PdNi, se produce el efecto *spillover* de hidrógeno, se sabe que el platino es una especie que se reduce a bajas temperaturas y que además activa fácilmente a la molécula de H<sub>2</sub> de forma disociativa [78, 22], por lo que, de la misma forma, el hidrógeno se disocia sobre la superficie del Pt y este hidrógeno activo migra y reduce las especies de NiO. El platino ayuda entonces a reducir las especies de NiO. Además, se sabe también que el Pt mejora la dispersión de las partículas de Ni, por lo tanto, al obtenerse partículas de fase activa de menor tamaño se reduce así la temperatura de reducción de estas especies [22].

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Finalmente, en la Figura 33 se presenta el perfil de reducción del catalizador bimetálico PdPt/SBA-15. En este perfil no se observan señales o picos de reducción. Debido a las bajas cargas metálicas es probable que no se observen señales de reducción en este catalizador, además como se explicó anteriormente, el Pt es conocido por mejorar la dispersión y además por reducir especies vecinas debido que el platino se encuentra ya reducido, por lo que no se observa una señal significativa en el termograma del catalizador bimetálico PdPt/SBA-15.

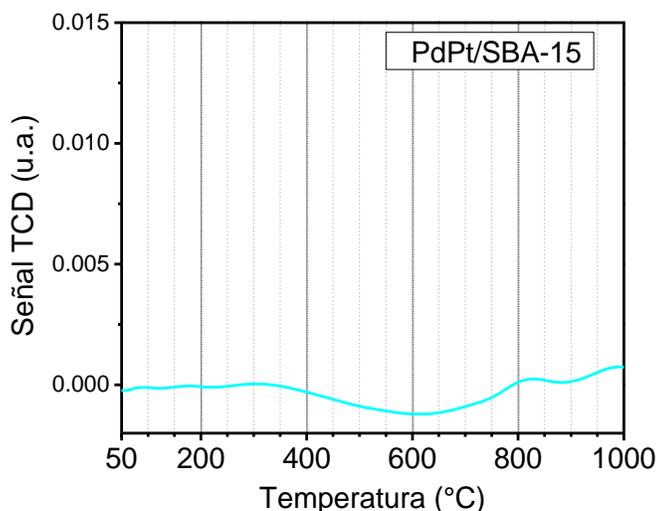


Figura 33. Perfil de reducción de catalizador bimetálico PdPt/SBA-15.

Dado a que se conoce la relación estequiométrica y el consumo de hidrógeno de cada catalizador, se calculó el grado de reducción ( $\alpha$ ) en cada catalizador monometálico y bimetálico de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{\text{consumo de } H_2 \text{ experimental}}{\text{consumo de } H_2 \text{ teórico}} \quad (\text{Ec. 7.})$$

En la tabla 10 que se presenta a continuación se muestran los consumos de hidrógeno experimentales y teóricos calculados para cada catalizador y a su vez el grado de reducción ( $\alpha$ ).

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 10. Consumo de hidrógeno y grado de reducción.

Catalizador	Contenido de metal (%p/p)		Consumo de H <sub>2</sub> (mL/g STP)		$\alpha$
	M1	M2	Experimental	Teórico	
Ni/SBA-15	5.04	-	17.92	19.23	0.93
Pd/SBA-15	1.05	-	2.21	2.21	1.0
Pt/SBA-15*	0.83	-	-	-	-
PdNi/SBA-15	0.81	4.46	18.7	18.7	1.0
PtNi/SBA-15	1.01	5.05	17.76	19.27	0.92
PdPt/SBA-15	0.81	0.66	-	-	-

\*nota: El platino se encuentra ya reducido antes del análisis. M1: metal 1 en nomenclatura y M2: metal 2 en nomenclatura

Los catalizadores monometálicos Ni/SBA-15 y Pd/SBA-15 presentan altos grados de reducción, aunque el del primero no sea completa, esto se debe a que existen especies de NiO con una gran fuerza de interacción con el soporte o bien existen en algunas zonas del catalizador aglomeraciones de NiO, lo que implica que, si se forman clústeres de NiO las partículas en la superficie de estos se pueden reducir fácilmente, en cambio las partículas del centro de los clústeres pueden no reducirse por completo. En cambio, en el segundo, el catalizador de paladio tiene una reducción completa, primero por su baja temperatura de reducción y segundo debido seguramente a su mejor dispersión en el soporte. En el caso del catalizador bimetálico, PdNi/SBA-15 el grado de reducción aumenta en comparación con el catalizador monometálico Ni/SBA-15, como se ha explicado, la baja temperatura de reducción del paladio hace que este contribuya en la reducción de las especies de NiO, haciendo que las especies de NiO que tienen una fuerza de interacción mayor con el soporte se reduzcan con mayor facilidad. El catalizador PtNi/SBA-15 presenta un grado de reducción similar al del catalizador monometálico de Ni/SBA-15, por lo que el consumo de hidrógeno en la reducción es debido sólo a la especie de NiO en el catalizador, ya que como se ha observado, el Pt se encuentra reducido, y su efecto modifica la temperatura de reducción de las especies de NiO y como ya se ha mencionado, también la dispersión.

En la mayoría de los catalizadores preparados se observa un alto consumo de hidrógeno, salvo por los casos que se detallan a continuación: los catalizadores Pt/SBA-15 y PdPt/SBA-15, se observó que no presentaron consumos de hidrógeno, para el catalizador Pt/SBA-15 es de-

bido a que en el catalizador solo existe Pt metálico ya reducido, lo que confirma lo observado en DRX de polvos. Para el catalizador PdPt/SBA-15, debido a la baja carga metálica de ambos metales y que al mismo tiempo el Pt se encuentra reducido, se fomenta una rápida reducción de paladio en la realización del análisis de TPR por lo no se observó un consumo de hidrógeno importante.

### 5.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los catalizadores preparados se muestran en la Figura 34.

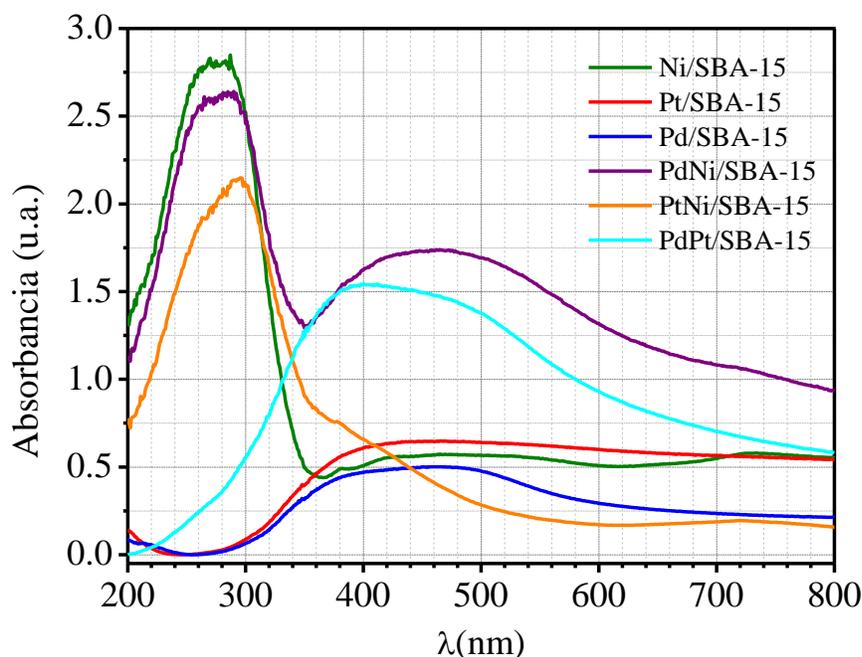


Figura 34. Espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-vis de los catalizadores preparados.

Para el caso del catalizador de Ni/SBA-15 la señal presentada en el intervalo de 200 a 350 nm está asociado a la transferencia de carga metal-ligante (LMCT, *Ligand to Metal Charge Transfer*) la cual se da de los orbitales 2p del oxígeno a los orbitales  $E_g$  del NiO que se encuentra en coordinación octaédrica. Y adicionalmente, a 420 nm y 725 nm se observan con una intensidad débil, las bandas correspondientes a transiciones d-d del níquel en coordinación octaédrica [79]. Para el caso del catalizador Pd/SBA-15, no se observan bandas definidas de transferencia de carga ni de transiciones d-d.

En el caso de Pt/SBA-15, se reporta en la literatura que el complejo  $[PtCl_6]^{2-}$  (proveniente del precursor de Pt,  $H_2PtCl_6$ ) es un complejo octaédrico que exhibe dos bandas de transferencia de carga (TC) en 264 nm y 205 nm, y cuatro bandas de transición d-d en 473, 497, 531 y 560 nm [80] Además de que se ha reportado una banda adicional para el caso del platino soportado en sílice, en alrededor de 355 nm [81]. Ésta última se observó en el catalizador Pt/SBA-15 preparado por lo que se atribuye a una transición d-d de Pt soportado.

Si bien algunos autores han reportado bandas de transferencia de carga y bandas de transiciones d-d para paladio y platino, no se observaron bandas bien definidas para estos metales en los catalizadores preparados (monometálicos y bimetálicos), debido en gran medida al bajo porcentaje en peso de los mismos, y los espectros muestran solo señales en el espectro visible que normalmente corresponden a la coloración misma de estos catalizadores y por lo tanto, solo puede decirse que si la carga metálica aumenta, y a su vez, la coloración de los catalizadores cambia, la parte de los espectros en la región de luz visible pueden verse con una señal más intensa.

### 5.7 Espectroscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Se realizaron los conteos de partículas metálicas en cada caso para los catalizadores monometálicos (Figura 35) y de catalizadores bimetálicos (Figura 36) de cada una de las imágenes de microscopía de transmisión obtenidas y se elaboró para cada catalizador un histograma de frecuencia relativa de los conteos reportándose el tamaño promedio de partícula. Las micrografías muestran que los tamaños promedio de partícula de los catalizadores monometálicos son de 11.6 nm para el catalizador de Ni/SBA-15, 5.4 nm para el catalizador Pd/SBA-15 y 16.3 nm para el catalizador Pt/SBA-15. Mientras que, para los catalizadores bimetálicos los tamaños promedio de partícula son de 8.9 nm para PdNi/SBA-15, 8.0 nm para PtNi/SBA-15 y 13.6 nm para PdPt/SBA-15. También se determinó el efecto del tamaño de partícula en el caso de catalizadores bimetálicos, en el caso del catalizador de PdNi/SBA-15 se puede observar que el tamaño de partícula de 8.9 nm resultó menor al 11.6 nm del catalizador monometálico Ni/SBA-15. De igual forma en el caso del catalizador PtNi/SBA-15 el tamaño promedio de partícula resultó ser de 8.0 nm, por lo que en comparación al catalizador Ni/SBA-15 se obser-

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

vó una disminución en el tamaño de partícula, además se observó en las imágenes de microscopía de transmisión una mayor dispersión de las especies metálicas. Y por último el caso del catalizador PdPt/SBA-15, el tamaño de partícula promedio fue de 13.6 nm, el cual es menor en comparación al 16.3 nm del catalizador monometálico Pt/SBA-15, donde además se observó en las imágenes de microscopía de transmisión que la dispersión de las especies metálicas en el catalizador bimetalico es mayor en comparación al catalizador monometálico de Pt/SBA-15.

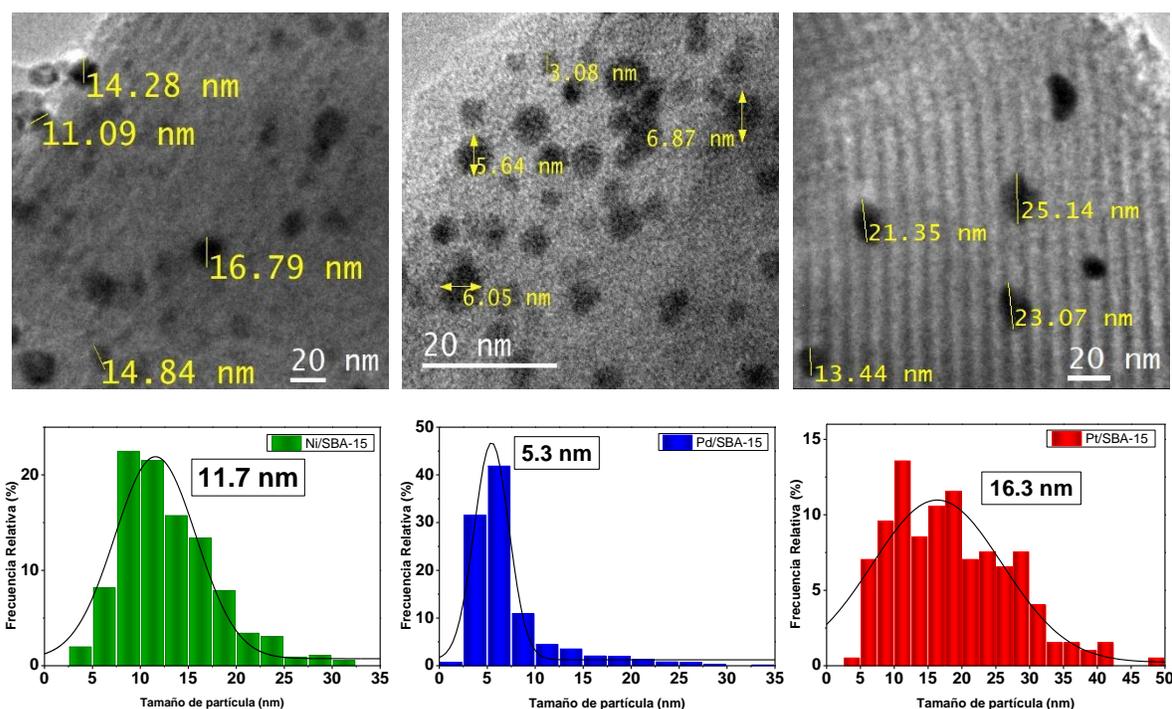


Figura 35. Imágenes de HRTEM y distribuciones de tamaños de partículas de catalizadores monometálicos (a) Ni/SBA-15, (b) Pd/SBA-15, (c) Pt/SBA-15.

Es importante señalar que mediante esta técnica es casi imposible determinar si las partículas depositadas están dentro de los poros o fuera de los poros. Sin embargo, existe la posibilidad de que las partículas se depositen dentro y fuera de los poros y además en las entradas de los poros. De acuerdo con la distribución de tamaños de partícula (Figura 35), el catalizador Ni/SBA-15 obtuvo con mayor frecuencia relativa tamaños de entre 7.5 y 12.5 nm. Para el catalizador Pd/SBA-15 el tamaño de partícula se obtuvo en el intervalo de 5.0 y 7.5 nm. Y para el

catalizador Pt/SBA-15 se obtuvo con mayor frecuencia relativa tamaños de partícula de entre 10 y 20 nm.

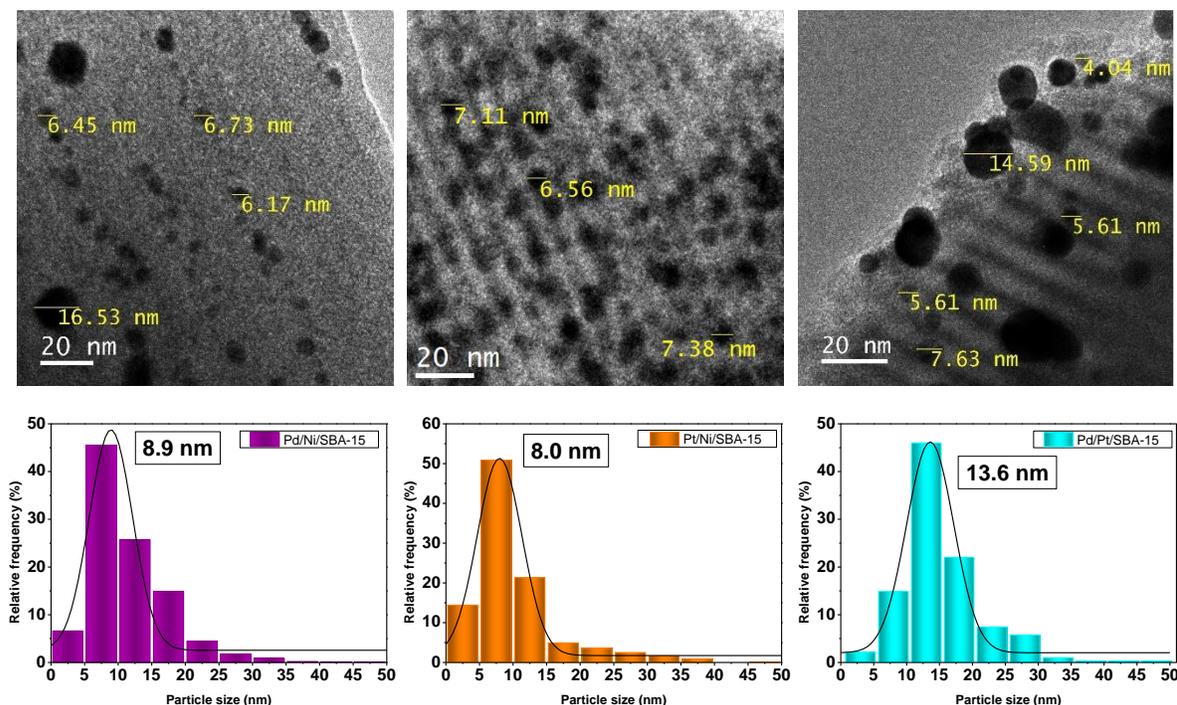


Figura 36. Imágenes de HRTEM y distribuciones de tamaños de partículas de catalizadores bimetalicos (a) PdNi/SBA-15, (b) PtNi/SBA-15, (c) PdPt/SBA-15.

Según las distribuciones de tamaños de partícula (Figura 36) el catalizador PdNi/SBA.15 obtuvo tamaños de partículas con mayor frecuencia relativa de entre 5 y 10 nm. Para el catalizador PtNi/SBA-15 este intervalo de mayor frecuencia relativa también fue de entre 5 y 10 nm. Y finalmente para el catalizador PdPt/SBA-15 el intervalo con mayor frecuencia relativa fue de entre 5 y 15 nm.

## 5.8 Evaluación Catalítica

### 5.8.1 Actividad Catalítica en HDO de Anisol

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos y bimetalicos reducidos en la reacción de hidrogenación de anisol, monitoreada por cromatografía de gases. Los perfiles de conversión en función del tiempo de reacción se presentan a continuación en la Figura 37. La conversión de anisol se obtuvo a partir de la ecuación 8, donde  $C_i$  (mol/L) es

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

la concentración inicial de anisol y  $C_t$  (mol/L) es la concentración de anisol en un valor de tiempo de reacción (h).

$$\text{Conversión de anisol (\%)} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (\text{Ec. 8.})$$

Todos los catalizadores preparados fueron activos en esta reacción. Sin embargo, se puede observar que el catalizador menos activo de forma general fue el catalizador Pd/SBA-15 mientras que el catalizador PdNi/SBA-15 fue el más activo. Dentro del grupo de catalizadores monometálicos el catalizador Ni/SBA-15 presenta la mayor actividad, seguido del catalizador Pt/SBA-15 y finalmente Pd/SBA-15. Del grupo de catalizadores bimetálicos, el catalizador PdNi/SBA-15 muestra una actividad ligeramente mayor que la de PtNi/SBA-15 y mayor que el catalizador PdPt/SBA-15. Además, se puede observar también que el grupo de catalizadores bimetálicos es más activo de forma general que los catalizadores monometálicos.

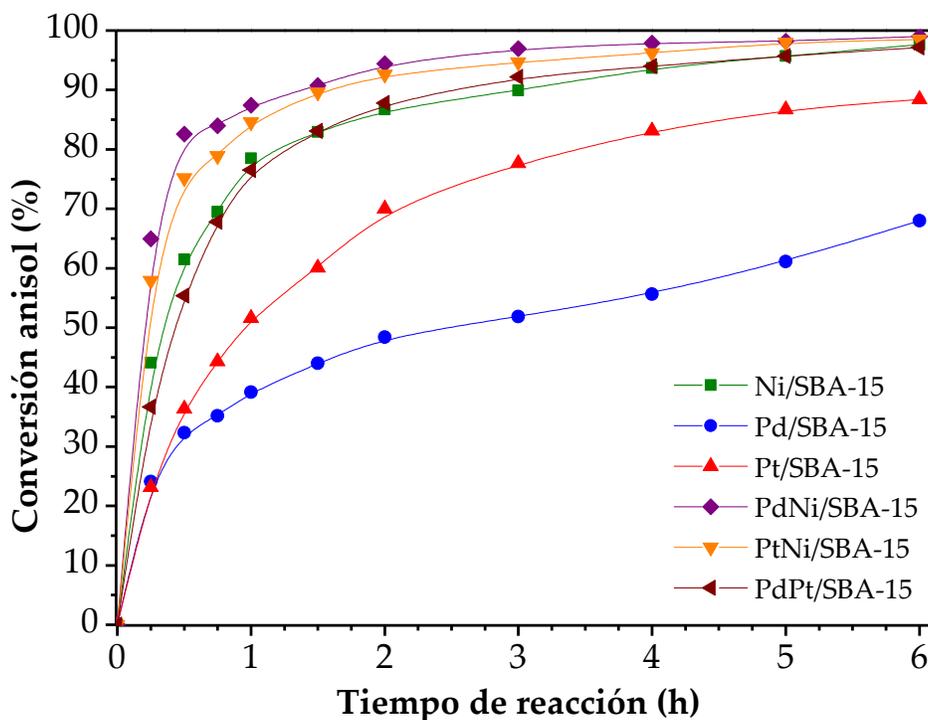


Figura 37. Conversión de anisol en función del tiempo con catalizadores mono- y bimetálicos.

Sin embargo, para hablar correctamente sobre actividad catalítica, fue necesario determinar las constantes cinéticas de velocidad de reacción. Para ello tuvieron que tomarse en cuenta

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

algunas consideraciones. La hidrogenación de anisol consiste en un grupo complejo de reacciones consecutivas y paralelas cuya resolución es compleja (véase Figura 6, página 16), así que para determinar las constantes cinéticas de cada catalizador se tomaron en cuenta solo los productos principales obtenidos. Bajo esta consideración se pudo simplificar el esquema de reacción de la siguiente manera:



Es importante mencionar que además se consideró que la reacción de HDO sigue una cinética de pseudo-primer orden para anisol debido a que durante la reacción la concentración de H<sub>2</sub> estuvo en gran exceso considerándose constante. Así la reacción mencionada arriba, se puede escribir como una reacción consecutiva de primer orden:



$$r_{1AN} = -\frac{dC_{AN}}{dt} = k_1 C_{AN} \quad (\text{Ec. 9.})$$

$$r_{2CME} = +\frac{dC_{CME}}{dt} = k_1 C_{AN} - k_2 C_{CME} \quad (\text{Ec. 10.})$$

$$r_{2CHA} = \frac{dC_{CHA}}{dt} = k_2 C_{CME} \quad (\text{Ec. 11.})$$

Donde la reacción 1 corresponde a la reacción de hidrogenación, por lo tanto,  $k_1$  es la constante de hidrogenación y la reacción 2 corresponde a la reacción de hidrogenólisis (o desoxigenación) así,  $k_2$  es la constante de desoxigenación. Al resolver las ecuaciones para  $C_{AN}$ ,  $C_{CME}$ ,  $C_{CHA}$  se determinaron las siguientes expresiones [82]:

$$C_{AN} = C_{AN_i} e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec. 12.})$$

$$C_{CME} = k_1 C_{AN_i} \left[ \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (\text{Ec. 13.})$$

$$C_{CHA} = \frac{C_{AN_i}}{k_2 - k_1} \left[ k_2 [1 - e^{-k_1 t}] - k_1 [1 - e^{-k_2 t}] \right] \quad (\text{Ec. 14.})$$

Mediante un ajuste no lineal de los resultados experimentales empleando los modelos anteriores se pudieron encontrar las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$  (h<sup>-1</sup>). Posteriormente se nor-

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

malizaron las constantes de velocidad en función de los moles de metal en cada catalizador. Los resultados se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Actividad catalítica de catalizadores metálicos en reacción de HDO de anisol.

Catalizador	Conversión de anisol (%)		Constantes de velocidad			
	1h	6h	$k_1(h^{-1})$	$k_{1N}(h^{-1} \cdot mol_M^{-1}) / 10^3$	$k_2(h^{-1})$	$k_{2N}(h^{-1} \cdot mol_M^{-1}) / 10^3$
Ni/SBA-15	78.5	97.6	1.97	22.9	0.079	0.919
Pd/SBA-15	39.1	68.0	1.15	116.9	0.005	0.482
Pt/SBA-15	51.6	88.4	0.86	201.7	0.023	5.364
PdNi/SBA-15	87.5	99.0	4.20	50.2	0.095	1.138
PtNi/SBA-15	84.6	98.5	3.07	33.7	0.238	2.612
PdPt/SBA-15	76.5	97.1	1.68	152.7	0.012	1.091

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que en función de la conversión de anisol, del grupo de catalizadores monometálicos el catalizador con mayor actividad es el catalizador Ni/SBA-15, le sigue el Pt/SBA-15 y finalmente Pd/SBA-15, mientras que del grupo de catalizadores bimetálicos el catalizador que presenta la mayor actividad con base en la conversión es el catalizador PdNi/SBA-15, le sigue el catalizador PtNi/SBA-15 y por último PdPt/SBA-15.

De ambos grupos el catalizador PdNi/SBA-15 muestra los mejores resultados de conversión. Esto concuerda con los resultados de las constantes de hidrogenación,  $k_1$ , siendo el catalizador PdNi/SBA-15 el que presenta el mayor valor de  $k_1$ .

No obstante, la actividad intrínseca, es decir, considerando las constantes de actividad normalizadas por mol de metal, en la reacción de hidrogenación de anisol, se presenta un comportamiento completamente diferente. Desde este punto de vista, el catalizador con mayor

actividad es Pt/SBA-15 seguido de PdPt/SBA-15 y Pd/SBA-15 y los que presentan una menor actividad con base en el valor de sus constantes normalizadas son los catalizadores de PdNi/SBA-15, PtNi/SBA-15 y el más bajo de todos Ni/SBA-15.

Ahora bien, haciendo la comparación de los valores de las constantes de actividad en la reacción de desoxigenación (hidrogenólisis, ruptura de enlace C-O) la actividad aumenta en otro orden, siendo el catalizador Pt/SBA-15 el más activo de todos en esta reacción, seguido del catalizador PtNi/SBA-15, y PdNi/SBA-15.

### 5.8.2 Selectividad

Adicionalmente, la Figura 38 presentada a continuación, muestra los porcentajes de los productos obtenidos en la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol para cada catalizador monometálico y bimetálico. Se observa que en todas las reacciones el producto principal obtenido de la reacción es el intermediario ciclohexil metil éter y de forma general para todos los catalizadores se observa una baja formación de ciclohexano a bajas conversiones, normalmente menores al 80%. En contraste, se puede observar en los catalizadores de Ni/SBA-15, PdNi/SBA-15 y PtNi/SBA-15 que a conversiones mayores al 80% presentan una mayor formación del compuesto totalmente hidrogenado y desoxigenado, ciclohexano.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

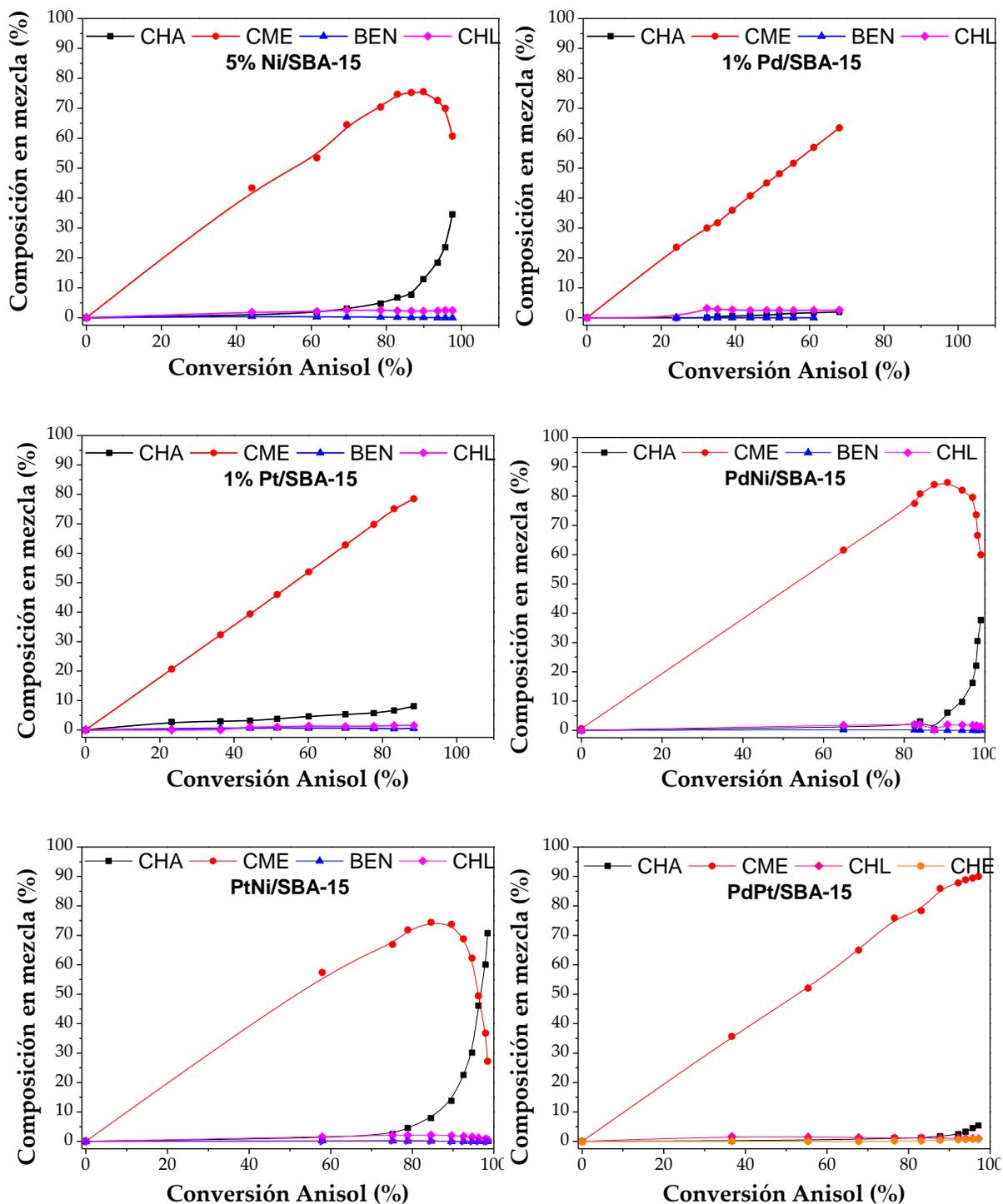


Figura 38. Relación de productos para cada catalizador en la reacción de HDO de anisól, BEN=benceno, CHA=ciclohexano, CHL=ciclohexanol, CHE=ciclohexeno, CME=ciclohexil metil éter.

A continuación, en la figura39, se presenta la relación de los principales productos obtenidos a 88% de conversión de anisól para cada catalizador. Para fines de este trabajo, se definió la

selectividad hacia ciclohexano como el porcentaje de este compuesto en la mezcla de productos a un valor de conversión de anisol de 88%.

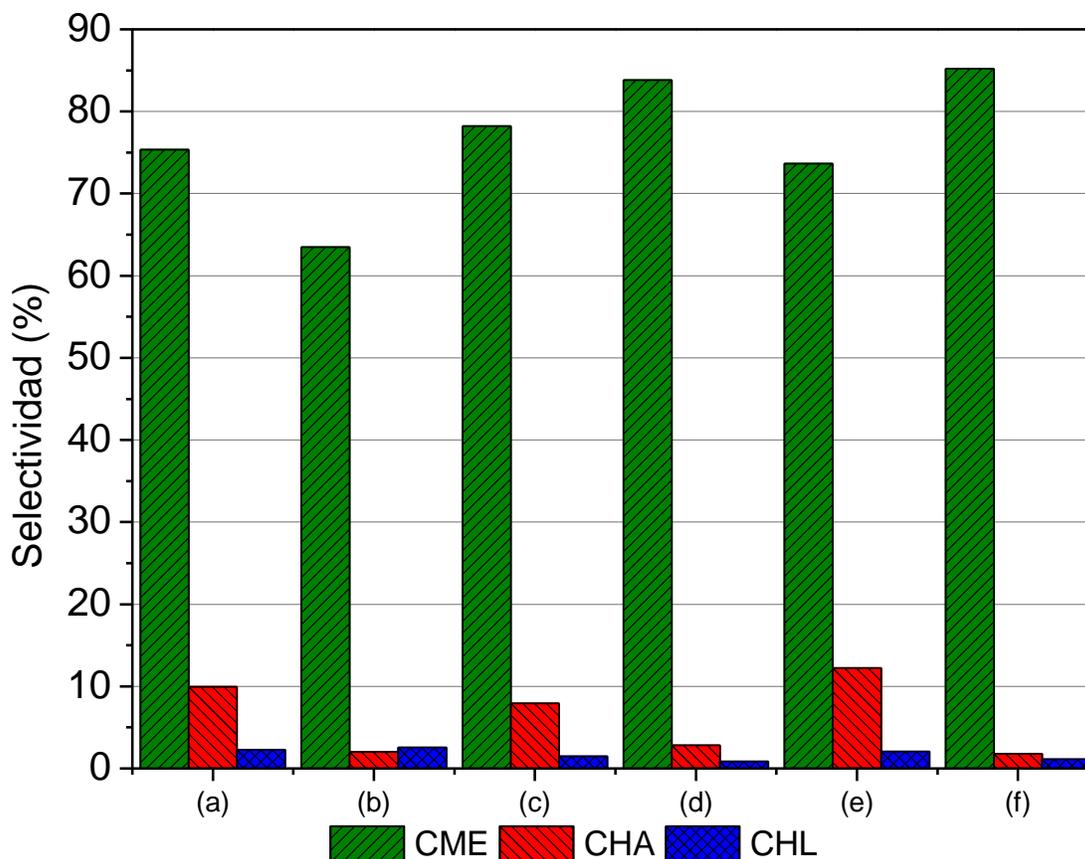


Figura 39. Selectividad hacia principales productos a 88% de conversión de anisol. (a)Ni/SBA-15, (b)Pd/SBA-15 (68% de conversión), (c)Pt/SBA-15, (d)PdNi/SBA-15, (e)PtNi/SBA-15, (f)PdPt/SBA-15. CHA=ciclohexano, CHL=ciclohexanol, CME=ciclohexil metil éter.

Es así como en esta figura es mucho más sencillo comparar la selectividad hacia el producto de mayor interés para la reacción de HDO de anisol, el ciclohexano. Entonces, se observa que los catalizadores que presentan mayor selectividad hacia ciclohexano son en primer lugar: PtNi/SBA-15, seguido de Ni/SBA-15 y PdNi/SBA-15 y con una conversión del 88%, el catalizador de Pt/SBA-15.

### 5.9 Discusión de Resultados

De acuerdo con la tabla 11, para la reacción de hidrogenación,  $k_t$ , el catalizador monometálico que presentó mayor actividad global fue el catalizador Ni/SBA-15 ( $k_1 = 1.97 h^{-1}$ ), lo que resulta evidente debido a que este catalizador contiene mayor carga metálica, (5% p/p nominal de Ni) en comparación a los catalizadores Pd/SBA-15 y Pt/SBA-15 (1% p/p nominal en cada caso). Sin embargo, de acuerdo con la misma tabla, la actividad intrínseca, es decir, considerando los moles de metal contenidos en el catalizador, el catalizador Pt/SBA-15 presentó una mayor actividad ( $k_{1N} = 201.7 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ), seguido del Pd/SBA-15 ( $k_{1N} = 116.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) y finalmente Ni/SBA-15 ( $k_{1N} = 22.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ). El catalizador Pt/SBA-15 presenta mayor actividad intrínseca debido a que la masa molar del platino (195.09 g/mol) es mucho mayor en comparación a la del paladio (106.4 g/mol) y Ni (58.7 g/mol), esto quiere decir que el número de moles de fase activa en el catalizador Pt/SBA-15 (1% p/p nominal de Pt) es menor que en los catalizadores Pd/SBA-15 (1% p/p nominal de Pd) y Ni/SBA-15 (5% p/p nominal de Ni), lo que en términos de eficiencia en actividad, el catalizador Pt/SBA-15 es superior.

En esta misma reacción, en la reacción de hidrogenación( $k_t$ ), los catalizadores bimetálicos resultaron ser más activos de forma global que los catalizadores monometálicos. Los catalizadores bimetálicos contienen una mayor carga metálica, por lo que es evidente que la actividad global resulte mayor que los catalizadores monometálicos. Aquí se observan principalmente dos efectos en la actividad global de los catalizadores bimetálicos. El primero, por suma de actividad en la reacción de hidrogenación, es decir, la constante de actividad del catalizador bimetálico es aproximadamente igual a la suma de las constantes de actividad de los dos catalizadores monometálicos, esto se puede observar por ejemplo en el catalizador PtNi/SBA-15, donde se observó que la constante de velocidad del catalizador bimetálico ( $k_1 = 3.07 h^{-1}$ ) es prácticamente igual a la suma de las constantes individuales de los catalizadores de Pt/SBA-15 ( $k_1 = 0.86 h^{-1}$ ) y Ni/SBA-15 ( $k_1 = 1.97 h^{-1}$ ). El segundo efecto se observó en el catalizador bimetálico PdPt/SBA-15, en este la constante de actividad del catalizador bimetálico ( $k_1 = 1.68 h^{-1}$ ) no fue mayor a la suma de constantes de actividad que de

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

los dos catalizadores monometálicos Pd/SBA-15 ( $k_1 = 1.15 h^{-1}$ ) y Pt/SBA-15 ( $k_1 = 0.86 h^{-1}$ ), esto aun cuando se esperaba una actividad mayor siendo que el catalizador bimetalico presenta una mayor carga metálica en comparación de los catalizadores monometálicos.

No obstante, en términos de actividad intrínseca los catalizadores bimetalicos no parecen obtener una gran mejora de la actividad en la reacción de hidrogenación. De nuevo esto se encuentra relacionado con el peso molecular de los átomos metálicos en cada catalizador. Sin embargo, se observa que el catalizador PdNi/SBA-15 tiene una mayor constante de actividad intrínseca ( $k_{1N} = 50.2 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) en comparación al catalizador Ni/SBA-15 ( $k_{1N} = 22.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) considerando incluso el mayor número de moles de metal en el catalizador bimetalico, pero no mayor al catalizador Pd/SBA-15 ( $k_{1N} = 116.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ). El catalizador PtNi/SBA-15 tiene una mayor constante de actividad intrínseca ( $k_{1N} = 33.7 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) en comparación al catalizador Ni/SBA-15 ( $k_{1N} = 22.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ), pero no mayor al catalizador Pt/SBA-15 ( $k_{1N} = 201.7 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ). El catalizador PdPt/SBA-15 tiene una mayor constante de actividad intrínseca ( $k_{1N} = 152.7 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) en comparación al catalizador Pd/SBA-15 ( $k_{1N} = 116.9 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ), pero no mayor al catalizador Pt/SBA-15 ( $k_{1N} = 201.7 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ). Estas comparaciones indican que aún con una mayor carga metálica y mayor número de moles metálicos, los catalizadores bimetalicos PdNi/SBA-15 y PtNi/SBA-15 resultan tener mejor actividad en la reacción de hidrogenación que por ejemplo el catalizador monometálico Ni/SBA-15. Y el catalizador bimetalico PdPt/SBA-15 tiene mejor actividad de hidrogenación que por ejemplo el catalizador Pd/SBA-15.

Ahora bien, retomando los resultados de la tabla 11, pero ahora para la reacción de desoxigenación,  $k_2$ , el catalizador monometálico que presentó mayor actividad global fue de nuevo el catalizador Ni/SBA-15 ( $k_2 = 0.079 h^{-1}$ ). Sin embargo, como en el análisis de la reacción de hidrogenación, si se analiza la actividad intrínseca, considerando los moles de metal contenidos en cada catalizador, el catalizador Pt/SBA-15 presentó una mucho mayor actividad ( $k_{2N} = 5.364 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ), seguido en este caso por el catalizador Ni/SBA-15 ( $k_{2N} = 0.919 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ) y finalmente Pd/SBA-15 ( $k_{2N} = 0.482 \times 10^3 h^{-1} \cdot mol_M^{-1}$ ). De igual

forma que en la reacción de hidrogenación, la mejor actividad intrínseca de Pt/SBA-15 se debe a la mayor masa molar del platino y por consiguiente menor número de moles de metal presentes, lo que se traduce a una mejor eficiencia.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, el catalizador PtNi/SBA-15 ( $k_2 = 0.238 \text{ h}^{-1}$ ) obtuvo mejor actividad global de desoxigenación, seguido del catalizador PdNi/SBA-15 ( $k_2 = 0.095 \text{ h}^{-1}$ ), ambos resultaron con una actividad mayor o similar al catalizador monometálico Ni/SBA-15. Cuando se analiza la actividad intrínseca, se observa que los catalizadores bimetálicos PdNi/SBA-15 ( $k_{2N} = 1.138 \times 10^3 \text{ h}^{-1} \cdot \text{mol}_M^{-1}$ ) y PdPt/SBA-15 ( $k_{2N} = 1.091 \times 10^3 \text{ h}^{-1} \cdot \text{mol}_M^{-1}$ ) tienen una actividad intrínseca similar al catalizador monometálico Ni/SBA-15, en el caso de PdPt/SBA-15, la presencia de Pt mejora en gran medida la actividad en comparación al catalizador monometálico Pd/SBA-15. En contraste, el catalizador PtNi/SBA-15 ( $k_{2N} = 2.612 \times 10^3 \text{ h}^{-1} \cdot \text{mol}_M^{-1}$ ) resulta obtener una mejor actividad intrínseca en desoxigenación que todos los demás catalizadores monometálicos y bimetálicos exceptuando a Pt/SBA-15.

La actividad catalítica de un catalizador se encuentra estrechamente relacionada con el tamaño de partícula de la fase activa presente en el catalizador. Tamaños de partícula menores aumentan la actividad catalítica de un catalizador. En este sentido, se observó lo siguiente:

Para catalizadores monometálicos, considerando los tamaños de cristal (DRX de polvos) de catalizadores reducidos (Tabla 9) y con distribución de tamaño de partícula (HRTEM) (Figura 35)

- Ni/SBA-15 con tamaño de cristal de 8.7 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 7.5 y 12.5 nm.
- Pd/SBA-15 con tamaño de cristal de 17.6 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 5 y 7.5 nm.
- Pt/SBA-15 con tamaño de cristal de 17.4 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 10 y 20 nm.

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

Para catalizadores bimetálicos, y también considerando los tamaños de cristal (DRX de polvos) de catalizadores reducidos (Tabla 9) y con las distribuciones de tamaños de partícula (HRTEM) (Figura 36).

- PdNi/SBA-15 con tamaño de cristal de 5 y 14.8 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 5 y 10 nm.
- PtNi/SBA-15 con tamaño de cristal de 10.4 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 5 y 10 nm.
- PdPt/SBA-15 con tamaño de cristal de 13.7 nm y con tamaño de partícula principalmente de entre 10 y 15 nm.

El catalizador Pt/SBA-15 presentó tamaños de partículas muy grandes, no obstante, fue uno de los catalizadores que presentaron mejor actividad en hidrogenación, hablando en términos de constantes de velocidad. Se observó por otro lado que no alcanzó conversiones mayores al 90%, donde se encontró que en otros catalizadores se obtiene la mayor producción de ciclohexano. Esto debido probablemente a una menor disponibilidad de sitios activos debido a un mayor tamaño de partícula. El que se obtuvieran grandes tamaños de partícula en el catalizador Pt/SBA-15, se atribuye al tratamiento térmico al que se le sometió previo a la reacción, el Pt/SBA-15 calcinado ya presentaba platino en forma reducida ( $Pt^0$ ) por lo que, al hacerle el tratamiento térmico por 4h a 400°C, fomentó la modificación de la dispersión y por lo tanto, el tamaño de cristal que fue determinado por DRX de polvos.

El catalizador Pd/SBA-15 a pesar de haber obtenido tamaños de partículas menores (HRTEM), no fue el que presentó mejor actividad de hidrogenación y desoxigenación, pero si obtuvo un buen resultado en la reacción de hidrogenación, considerando las constantes intrínsecas de actividad (Tabla 11). El catalizador Ni/SBA-15 no obtuvo los tamaños de más pequeños, sin embargo, obtuvo buena actividad en la reacción de desoxigenación, considerando las constantes intrínsecas de actividad (Tabla 11).

Si se comparan los catalizadores monometálicos de Ni/SBA-15 y Pt/SBA-15 con el catalizador bimetálico PtNi/SBA-15 y simultáneamente los catalizadores monometálicos Ni/SBA-15 y Pd/SBA-15 con el catalizador bimetálico PdNi/SBA-15, se observa que los catalizadores bime-

## RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

tálicos obtuvieron tamaños de partícula más pequeños (mejor dispersos) en comparación con el catalizador monometálico Ni/SBA-15. Esto se ve reflejado en la actividad, el catalizador PdNi/SBA-15 mejoró en cierta medida en la reacción de hidrogenación en comparación del catalizador monometálico Ni/SBA-15. El catalizador PtNi/SBA-15 por otro lado, fue el catalizador que presentó la mayor actividad en desoxigenación y fue uno de los mejores en hidrogenación, mejorando ampliamente lo obtenido por los catalizadores monometálicos Pt/SBA-15 y Ni/SBA-15. El caso del catalizador bimetalico PdPt/SBA-15 obtuvo mejores tamaños de partícula respecto a los obtenidos por Pt/SBA-15 y se observó que obtuvo buena actividad en hidrogenación, sin embargo, no fue una mejora significativa considerando el aumento de carga metálica en comparación a los catalizadores monometálicos.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron satisfactoriamente catalizadores monometálicos de Pd, Pt y Ni y catalizadores bimetálicos de PdNi, PtNi y PdPt que fueron soportados en SBA-15 mediante el método de impregnación y co-impregnación de humedad incipiente, respectivamente. Durante la síntesis de estos catalizadores se comprobó que el soporte SBA-15 mantuvo sus propiedades, estructura porosa ordenada y hexagonal en cada catalizador preparado.

Se determinó la actividad catalítica de ambos tipos de catalizadores que, de acuerdo con los resultados de actividad global en la reacción de hidrogenación, los catalizadores con mayor actividad fueron Ni/SBA-15, PtNi/SBA-15 y PdNi/SBA-15. Sin embargo, considerando la actividad intrínseca, los catalizadores con mayor actividad resultaron ser Pt/SBA-15, PdPt/SBA-15 y Pd/SBA-15. En cuanto a selectividad, el producto principal obtenido en todos los casos fue el ciclohexil metil éter. La selectividad hacia el ciclohexano depende de la naturaleza del metal, los catalizadores que obtuvieron mayores actividades globales en desoxigenación fueron PtNi/SBA-15, PdNi/SBA-15, y Ni/SBA-15. Por otro lado, considerando la actividad de forma intrínseca los que presentaron mayor actividad son Pt/SBA-15, PtNi/SBA-15 y PdNi/SBA-15. Una buena actividad de desoxigenación permite la obtención del producto totalmente desoxigenado en mayor proporción, de acuerdo con la Figura 39 se determinó que los catalizadores que en su composición contenían Ni y/o Pt resultaron ser más activos y por consiguientes más selectivos hacia ciclohexano.

La presencia de platino y paladio en los catalizadores bimetálicos tuvieron grandes efectos en cuanto a tamaño de partícula y temperatura de reducción de NiO, el tamaño de partícula de los catalizadores PdNi/SBA-15 y PtNi/SBA-15 disminuyó significativamente en comparación con el tamaño de partícula obtenido en el catalizador de Ni/SBA-15. Los perfiles de reducción de ambos catalizadores bimetálicos vieron favorecida la reducción de las especies de NiO, especialmente las que se reducen a mayor temperatura y que por lo tanto tienen una mayor fuerza de interacción con el soporte, lo que se atribuye a una mejor dispersión de partículas metálicas en los catalizadores bimetálicos, lo cual pudo comprobarse al determinarse las distribuciones de tamaño de partícula mediante HRTEM. Estos efectos fueron más significativos

para el catalizador bimetálico PtNi/SBA-15, el cual a su vez tuvo una gran actividad en la reacción de hidrogenación y la mayor actividad en la reacción de desoxigenación.

Con base en las constantes intrínsecas en la actividad de hidrogenación y desoxigenación (Tabla 11) y la selectividad hacia el producto deseado en la hidrodeshidrogenación de anisol, es decir el ciclohexano (Figura 38 y Figura 39), los catalizadores que de forma general obtuvieron mejores resultados fueron PtNi/SBA-15 y Pt/SBA-15. El catalizador monometálico Ni/SBA-15 también obtuvo una buena actividad en HDO considerando la actividad global (hidrogenación y desoxigenación) y la selectividad hacia el producto ciclohexano.

## 7. Referencias

- [1] H. Ritchie, M. Roser, "Fossil Fuels", publicado en línea en OurWorldInData.org, recuperado de: '<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>', 2018.
- [2] A. H. Scragg, "Biofuels. Production, Application and Development", Cambridge, Reino Unido, 2009.
- [3] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, "Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels", *PNAS*, vol. 103, no. 30, (2006) pp. 11206-11210.
- [4] Q. Meng, H. Fan, H. Lui, H. Zhou, Z. He, Z. Jiang, T. Wu, B. Han, "Efficient Transformation of Anisole into Methylated Phenols over High-Silica HY Zeolites under Mild Conditions", *Chem. Cat. Chem.*, vol. 7, no. 18, pp. 2831-2835, 2015.
- [5] S. Wang, Z. Luo, "Pyrolysis of Biomass", vol. 1, De Gruyter, Alemania, 2017.
- [6] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering", *Chem. Rev.*, vol 106, no. 9, pp. 4044-4098, 2006.
- [7] X. Tian, Z. Fang, R. I. Smith Jr., Z. Wu, M. Liu, "Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives", En: Z. Fang, R. L. Smith Jr, *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*, Springer, pp. 3-33, Singapur, 2016.
- [8] H. H. Schobert, "Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels", Cambridge, Reino Unido, 2013.
- [9] E. Adler, "Lignin chemistry – past, present and future", *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 169-218, 1977.
- [10] T. Higuchi, "Biosynthesis and biodegradation of Wood components. Chapter 7 - Biosynthesis of lignin", Academic, Estados Unidos, 1985.
- [11] T. Higuchi, "Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation ", *Wood Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 23-63, 1990.

- [12] J. Zakzeski, P.C. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckjuysen, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals", *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 3552-3599, 2010.
- [13] E. Kwietniewska, J. Tys, "Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 34, pp. 491-500, 2014.
- [14] A. Lymayem, S.C. Ricke, "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects", *Prog. Energy Combust Sci.*, vol. 38, pp. 449-467, 2012.
- [15] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review", *Renewable Sustainable Energy Rev.*, vol. 12, pp. 504-517, 2008.
- [16] R.C. Brown, "Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power", Wiley, Reino Unido, 2011.
- [17] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review", *Energy Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848-889, 2006.
- [18] S. A. Khromova, A. A. Smirnov, O. A. Bulavchenko, A.A. Saraev, V. V. Kaichev, S. I. Reshetnikov, V. A. Yakovlev, "Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity", *Applied Catalysis A: General*, vol. 470, pp. 261-270, 2014
- [19] Z. H. He, X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading", *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28-52, 2012.
- [20] O.İ. Şenol, "Hydrodeoxygenation of aliphatic and aromatic oxygenates on sulphided catalysts for production of second generation biofuels", Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology, pp. 59, Finlandia, 2007.

- [21] N. Yan, Y. Yuan, R. Dykeman, Y. Kou, P. J. Dyson, "Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes by Using Nanoparticle Catalysts Combined with Brønsted Acidic Ionic Liquids", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 5549-5553, 2010.
- [22] P. Sudhakar, A. Pandurangan, "Pt/Ni wet impregnated over Al incorporated mesoporous silicates: a highly efficient catalysts for anisole hydrodeoxygenation", *J. Porous Mater.*, 2017.
- [23] S. Suresh, S. Sundaramoorthy, "Green Chemical Engineering: An Introduction to Catalysis, Kinetics, and Chemical Processes", *CRC Press*, Estados Unidos, 2015.
- [24] R. A. van Santen, "Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction", *John Wiley and Sons*, 2017.
- [25] R. J. Farrauto, L. Dorazio, C. H. Barthoomey, "Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes", *John Wiley and Sons*, 2016.
- [26] R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology" (3a, ed), *Wiley and Sons*, 2009.
- [27] M. Che, L. Bonneviot, "The change of properties of transition metals ions and the role of the support as a function of catalyst preparation", *Sci. and Catal.*, vol. 44, pp. 147-157, 1989.
- [28] J. H. Sinfelt, "Supported 'Bimetallic Cluster' Catalysts", *J. Catal*, vol. 29, pp. 308-315, 1973.
- [29] J. H. Sinfelt, "Polymetallic Cluster Catalysts", *Plat. Met. Rev*; vol. 20, pp. 114, 1976.
- [30] J. H. Sinfelt, J. A. Cusumano, "Bimetallic Catalysts". En J. J. Burton, R. L. Garten, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, Estados Unidos, 1977.
- [31] J. W. Matthews, "Epitaxial Growth (Part B): A volume in Materials Science and Technology", *Academic Press*, 1975.

- [32] L. A. Gomez-Cortes, "Estudio de catalizadores bimetálicos Pt-Ru soportados: caracterización y propiedades catalíticas en la reacción de reducción de óxido nítrico" (Tesis de Maestría), UNAM, México, 1996.
- [33] E. Furimsky, "Catalytic hydrodeoxygenation", *Appl. Catal. A: General*, vol. 199, no. 2, pp. 147-190, 2000.
- [34] E. Furimsky, "Chemistry of Catalytic Hydrodeoxygenation", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 421-458, 1983.
- [35] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. E. Resasco, "Solid Nanoparticles that Catalyze Bio-fuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface", *Science*, Vol. 327, no. 5961, pp. 68-72, 2010.
- [36] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels", *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 407, pp. 1-19, 2011.
- [37] K. Li, R. Wang, J. Chen, "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts", *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 854-863, 2011.
- [38] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V. A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J. M. Coronado, D. P. Serrano, "Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 145, pp. 91-100, 2014.
- [39] T. M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-Hernández, I. Moreno, P. jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, P. Pizarro, "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties", *Catal. Today*, vol. 243, no. 1, pp. 163-172, 2015
- [40] H. Vargas-Villagrán, "Desempeño catalítico de Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15 en reacciones modelo de hidrogenación e hidroxigenación" (Tesis doctoral), UNAM, México, 2019.

- [41] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li, C. Liang, "Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts", *Catal. Today*, vol. 231, no. 1, pp. 125-132, 2014.
- [42] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, M. R. Rahimpour, "Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation", *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 103-129, 2014.
- [43] S. J. Hurff, M. T. Klein, "Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds", *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 22, no. 4, pp. 426-430, 1983.
- [44] M. Huuska, J. Rintala, "Effect of catalyst acidity on the hydrogenolysis of anisole", *J. Catal.*, vol. 94, no. 1, pp. 230-238, 1985.
- [45] T.-R. Viljava, R. S. Komulainen, A.O.I. Krause, « Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation", *Catal. Today*, vol. 60, no. 1-2, pp. 83-92, 2000.
- [46] M. K. Huuska, "Effect of catalyst composition on the hydrogenolysis of anisole", *Polyhedron*, vol. 5, no. 1-2, pp. 233-236, 1986.
- [47] J. Sun, A. M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X. S. Li, A. J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang, "Carbon-supported bimetallic Pd-Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol", *J. Catal.*, vol. 306, pp. 47-57, 2013.
- [48] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D. E. Block, B. C. Gates, "Catalytic Conversion of Anisole: Evidence of Oxygen Removal in reactions with Hydrogen", *Catal. Lett.*, vol. 141, pp. 817, 2011.
- [49] R. C. Runnebaum, R. J. Lobo-Lapidus, T. Nimmanwudipong, D. E. Nlock, B. C. Gates, "Conversion of Anisole Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: The Reaction Network", *Energy Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4776-4785, 2011.

- [50] X. Zhu, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, "Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over Pt/HNeta catalyst", *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 21-29, 2011.
- [51] M. A. González-Borja, D. E. Resasco, "Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt-Sn Catalysts", *Energy Fuels*, vol. 25, no. 9, pp. 4155-4162, 2011.
- [52] V.A. Yakovlev, S. A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V. O. Dundich, D. Yu. Ermakov, V. M. Novopashina, M. Yu. Lebedev, O. Bulavchenko, V. N. Parmon, "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from biocrude-oil and bio-diesel", *Catal. Today*, vol. 144, no. 3-4, pp. 362-366, 2009.
- [53] C. Zhao, J. He, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, "Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bioderived phenols to cycloalkanes", *J. Catal.*, vol. 280, no. 1, pp. 8-16, 2011.
- [54] C. V. Loricera, B. Pawelec, A. Infantes-Molina, M. C. Álvarez-Galván, R. Huirache-Acuña, R. Nava, J. L. G. Fierro, "Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts", *Catal. Today*, vol. 172, no. 1, pp. 103-110, 2011.
- [55] A. L. Jongerius, R. Jastrzebski, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, "CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates", *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 315-323, 2012.
- [56] K. Li, R. Wang, J. Chen, "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts", *Energy Fuels*, vol. 25, no. 3, pp. 854-863, 2011.
- [57] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, mesoporous Silica Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 6024-6036, 1998.

- [58] A. I. Akinjokun, T. V. Ojumu y A. O. Ogunfowokan, "Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material". En R. S. Dariani, *Microporous and Mesoporous Materials*, IntechOpen, pp. 103-117, 2016.
- [59] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, "Surface área and pore texture of catalysts", *Catal. Today*, vol. 41, pp. 207-219, 1998.
- [60] J. Roquerol, D. Avnir, D.H. Eberett, C. Fairbridge, M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K. S. W. Sing y K. K. Unger, "Guidelines for the Characterization of Porous Solids". En: J. Roquerol, *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, Netherlands, 1994.
- [61] S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [62] E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem.Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373-380, 1951.
- [63] M. E. Aparicio-Ceja, G. G. Carbajal-Arizaga, "Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias", *Mundo Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 62-72, 2010.
- 2[64] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Principios de análisis instrumental" (6a ed.), CENGAGE Learning, México, 2008.
- [65] D.D. Perovic, M. R. Castell, A. Howie, C. Lavoie, T. Tiedje, J. S. W. Cole, "Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices", *Ultramicroscopy*, vol. 58, no. 1, pp. 104-113, 1995.
- [66] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)", *Elementos*, no. 3, pp. 133-146, 2013.
- [67] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F.Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.

- [68] R. West, "Solid State Chemistry and its Applications" (2a ed.), Jhon Wiley & Sons, Reino Unido, 2014.
- [69] S. Chytil, W. R. Glomm, E. A. Blekkan, "Characterization of Pt/SBA-15 prepared by deposition-precipitation method", *Cat. Today*, vol. 147, pp. 217-223, 2009.
- [70] J. Pérez-Ramírez, J. M. García-Cortés, F. Kaptejin, G. Mul, J. A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, "Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 29, no. 4, pp. 285-298, 2001.
- [71] A.L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", *Physical Review*, vol. 56, pp.978-982, 1939, extraído de: <https://journals.aps.org>.
- [72] B. Steinhauer, M. R. Kasireddy, J. Radnik, A. Martin, "Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming", *Appl. Catal. A: General*, vol. 366, pp. 333-341, 2009.
- [73] P. Miegge, J. L. Rousset, B. Tardy, J. Massardier, J. C. Bertolini, "Pd<sub>1</sub>Ni<sub>99</sub> and Pd<sub>5</sub>Ni<sub>95</sub>: Pd Surface Segregation and Reactivity for the Hydrogenation of 1,3-Butadiene", *J. Catal.*, vol. 149, pp. 404-413, 1994.
- [74] W. Zou, R. D. Gonzalez, "The preparation of silica supported Pd catalysts: the effect of pretreatment variables on particle size", *Catal. Lett.*, vol. 12, pp. 73-86, 1992.
- [75] R. K. Kaila, A. Gutiérrez, R. Slioor, M. Kemell, M. Leskelä, A. O. Krause, "Zirconia-supported bimetallic RhPt catalysts: Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline", *Appl. Catal. B: Environ.*, vol.84, pp. 223-232, 2008.
- [76] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M.L Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause, « Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts", *Cat. Today*, vol. 147, no. 3-4, pp. 239-246, 2009.
- [77] J. S. Feeley, W. M. H. Sachtler, "Palladium-enhanced reducibility of nickel in NaY", *Zeolites*, vol. 10, no. 8, pp. 738-745, 1990.

- [78] F.V. Barsi, D. Cardoso, "Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on USY Zeolite for n-Hexane isomerization", *J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 2, pp. 353-360, 2009.
- [79] B.-H. Chen, Chao Z.-S., H. He, C. Huang, Y.-J. Liu, W.-J. Yi, X.-L. Wei, J.-F. An, "Towards a full understanding of the nature of Ni(II) species and hydroxyl groups over highly siliceous HZSM-5 zeolite supported nickel catalysts prepared by a deposition – precipitation method", *Dalton Trans*, vol. 45, pp.2720-2739, 2016.
- [80] D. L. Swihart, W. Roy Mason, "Electronic Spectra of Octahedral Platinum (IV) Complexes", *Inorg. Chem.*, vol. 9, no. 7, pp. 1749-1757, 1970.
- [81] S. Alerasool, D. Boecker, B. Rejai, R. D. Gonzalez, "The Role of Preparative Variables on the Surface Composition of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters", *Langmuir*, vol. 4, pp. 1083-1090, 1988.
- [82] H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering", (5a ed.), Prentice Hall, Estados Unidos, 2016.
- [83] S.J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Londres, 1982.
- [84] W. Thomson, "LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid", *Phil. Mag.*, vol. 42, no. 282, pp. 448-452, 1871.

## 8. Anexos

## ANEXO 1. Cálculos para la preparación de catalizadores.

Para todos los casos: preparó 1g de catalizador, el volumen de impregnación de SBA-15 sintetizado es de 3.3 mL y se prepararon 10 mL de cada solución. El objetivo es obtener la masa de reactivo necesario para preparar cada solución y llevar a cabo correctamente cada impregnación. Datos de reactivos:

Nombre:	Nitrato de níquel(II) hexahidrato
Fórmula Química:	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Marca y ref.:	Sigma-Aldrich(244074)
Peso Molecular:	290.79 g/mol
Aspecto:	Cristalino, verde oscuro
	
Nombre:	Ácido cloroplatínico hexahidrato
Fórmula Química:	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$
Marca y ref.:	Sigma-Aldrich(206083)
Peso Molecular:	517.90 g/mol
Aspecto:	Sólido, color naranja
	
Nombre:	Nitrato de paladio(II) dihidrato
Fórmula Química:	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Marca y ref.:	Sigma-Aldrich(76070)
Peso Molecular:	266.46 g/mol
Aspecto:	Cristalino, polvo marrón oscuro
	

1) 5% p/p Ni

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$$

$$= \left( \frac{5g Ni}{95g Sop.} \right) \left( \frac{1g Sop.}{3.3ml Soln.} \right) (10ml Soln.) \left( \frac{1mol Ni}{58.693g Ni} \right) \left( \frac{1mol Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1mol Ni} \right) \left( \frac{290.79g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{1mol_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}} \right)$$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0.7902 g$$

2) 1% p/p Pd

$$\begin{aligned} & m_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \\ &= \left( \frac{1 \text{ g Pd}}{99 \text{ g Sop.}} \right) \left( \frac{1 \text{ g Sop.}}{3.3 \text{ ml Soln.}} \right) (10 \text{ ml Soln.}) \left( \frac{1 \text{ mol Pd}}{106.42 \text{ g Pd}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Pd}} \right) \left( \frac{266.46 \text{ g Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right) \\ & m_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.0766 \text{ g} \end{aligned}$$

3) 1% p/p Pt

$$\begin{aligned} & m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \left( \frac{1 \text{ g Pt}}{99 \text{ g Sop.}} \right) \left( \frac{1 \text{ g Sop.}}{3.3 \text{ ml Soln.}} \right) (10 \text{ ml Soln.}) \left( \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.05 \text{ g Pt}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Pt}} \right) \left( \frac{517.90 \text{ g H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ & m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.0813 \end{aligned}$$

### ANEXO 2. Método BET para determinación de área superficial.

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1938, considera que la adsorción de un gas sobre un sólido ocurre en multicapas y hace las siguientes consideraciones:

- El equilibrio es dinámico entre el adsorbato y el adsorbente: la rapidez de adsorción es igual a la de desorción.
- Todos los sitios de adsorción de la primera capa son iguales. La adsorción se lleva a cabo en una superficie homogénea, donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción.
- La cantidad máxima adsorbida corresponde a la monocapa.
- La primera capa sirve como sitio de adsorción para la siguiente capa y así sucesivamente.
- Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- La energía de adsorción para las capas después de la primera es igual a la energía de condensación.

La ecuación que describe el modelo de BET es la siguiente:

$$\frac{P}{v(P^0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C - 1}{v_m \cdot C} \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{Ec. 15.})$$

Dónde  $P$  es la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas,  $P^0$  es la presión de saturación del adsorbato,  $v$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $v_m$  es el volumen de gas necesario para la formación de la monocapa,  $C$  es la constante BET que relaciona el calor de adsorción de la primera capa con el calor de adsorción de las multicapas equivalente al calor de licuefacción. La forma de la ecuación 15 es muy conveniente ya que graficar  $P/v(P^0 - P)$  contra  $P/P^0$  resulta en una línea recta, en donde la intercepción con la ordenada es  $1/(v_m \cdot C)$  y la pendiente  $(C - 1)/(v_m \cdot C)$ . Y de esta forma se obtiene fácilmente el volumen de la monocapa. Para la obtención del área superficial se utilizan los valores de volumen obtenidos en la isoterma de adsorción-desorción a presiones relativas  $P/P^0$  desde 0.05 hasta 0.35 que es la región donde la gráfica de la ec. 15 es más parecida a una línea recta.

Posteriormente para determinar el área específica Bet ( $S_{\text{BET}}$ ) se emplea la siguiente ecuación:

$$S_{BET} \left[ \frac{m^2}{g} \right] = \frac{v_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ec. 16.})$$

Siendo  $\sigma$  el área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ ),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$ ),  $v_m$  es el volumen de la monocapa completa de  $N_2$  a temperatura y presión estándar (STP) (mL/g) y  $V$  es el volumen molar del adsorbato a STP (22414 mL/mol)

### ANEXO 3. Modelo BJH para la distribución de tamaño de poro.

El llenado de mesoporos ocurre mediante un fenómeno conocido como condensación capilar [83] el cual es denominado así por su parecido al llenado capilar de tubos, formación de capas de líquido en los bordes y un menisco al centro. La presencia de mesoporos (fenómeno de condensación capilar) se presenta como una histéresis en la rama final de la isoterma de adsorción-desorción.

El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) de 1951, presenta un modelo geométrico-físico del fenómeno de desorción basado en la ecuación de Kelvin [84], la cual relaciona la presión relativa del vapor en equilibrio con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar, haciendo posible calcular el radio mínimo de los poros en los cuales ocurre la condensación capilar. El modelo BJH por lo tanto supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante la adsorción física en las paredes y por condensación capilar. Además, contempla que en la región de la condensación capilar ( $P/P^0 > 0.4$ ) cada incremento de presión provoca un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros ( $\delta$ ) y que la condensación capilar en los poros tiene un radio  $r_v$ .

Se asume que el radio verdadero ( $r_v$ ) es igual a la suma del radio de Kelvin ( $r_k$ ) más el espesor de la capa de gas adsorbida en las paredes de los poros ( $\delta$ ). De modo que el radio del poro se puede obtener de la siguiente forma:

$$r_v = \delta + r_k = \delta + \frac{-2 \cdot \tau \cdot \omega \cdot \cos\alpha}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \quad (\text{Ec. 17.})$$

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

Para estimar el grosor de la capa de N<sub>2</sub> previamente adsorbido en los poros se utiliza la ecuación de espesor de Halsey:

$$\delta = 3.54 \left( \frac{5}{\ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 18.})$$

Finalmente, el diámetro de poro se obtiene mediante:

$$D_p = 2r_v \quad (\text{Ec. 19.})$$

Adicionalmente, graficando el diferencial  $dV/d\text{Log}D_p$  en función del diámetro de poro (de adsorción y de desorción) se obtiene la distribución de volumen de poro por tamaño.

## ANEXO 4. Tarjetas de difracción de rayos X

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/lc: 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 [ XtlCell a: 4.178Å XtlCell b: 4.178Å XtlCell c: 4.178Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°

XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 72.93Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ] Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 2.954Å RedCell b: 2.954Å RedCell c: 2.954Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°

RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 18.23Å<sup>3</sup> ]

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

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

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

Atomic Coordinates:

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

Pearson: cF8.00 Prototype Structure: 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),  $\checkmark$  03-065-2901 (Alternate),  $\checkmark$  04-001-9373 (Primary),  $\checkmark$  04-002-0665 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-0895 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-3058 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-4405 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-4789 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-5335 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-5667 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-6535 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-6856 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-7138 (Alternate),  $\checkmark$  04-002-9096 (Alternate),  $\checkmark$  04-003-4315 (Alternate),  $\checkmark$  04-003-5840 (Alternate),  $\checkmark$  04-004-8992 (Alternate),  $\checkmark$  04-005-4393 (Alternate),  $\checkmark$  04-005-4472 (Alternate),  $\checkmark$  04-005-4791 (Alternate),  $\checkmark$  04-005-9695 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-0196 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-1675 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-1894 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-4880 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-5353 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-5513 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-6545 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-6925 (Alternate),  $\checkmark$  04-006-7439 (Alternate),  $\checkmark$  04-007-5695 (Alternate),  $\checkmark$  04-007-5986 (Alternate),  $\checkmark$  04-007-8202 (Alternate),  $\checkmark$  04-008-3533 (Alternate),  $\checkmark$  04-011-8441 (Alternate),  $\checkmark$  04-011-9039 (Alternate),  $\checkmark$  04-011-9041 (Alternate),  $\checkmark$  04-012-5501 (Alternate),  $\checkmark$  04-012-6347 (Alternate),  $\checkmark$  04-013-0266 (Alternate),  $\checkmark$  04-014-0442 (Alternate),  $\checkmark$  04-016-6318 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Additional Reference		Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Structure		*X-ray determination of electron-density distributions in oxides, 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., Tomszewski), below R3-m. Wyckoff Sequence: b a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

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

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

<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									

00-043-1024

Aug 3, 2018 1:14 PM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Calculated Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Pd O  
 Empirical Formula: O Pd Weight %: O13.07 Pd86.93 Atomic %: O50.00 Pd50.00  
 Compound Name: Palladium Oxide Mineral Name: Palladinite, syn Entry Date: 09/01/1993

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Cutoff: 15.00 Intensity: Calculated - Peak  
 I/c: 12.94

SYS: Tetragonal SPGR: P42/mmc (131)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 3.043 Å AuthCell c: 5.337 Å AuthCell Vol: 49.42 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 2.00  
 AuthCell MoVol: 24.71 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.754 ] Density [ Dcalc: 8.225 g/cm<sup>3</sup> ]  
 SS/FOM: F(23) = 271.3(0.0028, 30) Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: P42/mmc (131) Molecular Weight: 122.40 g/mol  
 Crystal Data [ XtiCell a: 3.043 Å XtiCell b: 3.043 Å XtiCell c: 5.337 Å XtiCell  $\alpha$ : 90.00° XtiCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtiCell  $\gamma$ : 90.00° XtiCell Vol: 49.42 Å<sup>3</sup> XtiCell Z: 2.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 1.754 a/b: 1.000 c/b: 1.754 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.043 Å RedCell b: 3.043 Å RedCell c: 5.337 Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°  
 RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 90.00° RedCell Vol: 49.42 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-002-4417

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	4	x,y,-z	7	y,-x,z+1/2	10	x,-y,z	13	y,x,-z+1/2	16	y,x,z+1/2
2	-x,-y,-z	5	-y,x,z+1/2	8	-y,x,-z+1/2	11	x,-y,-z	14	-y,-x,z+1/2		
3	-x,-y,z	6	y,-x,-z+1/2	9	-x,y,-z	12	-x,y,z	15	-y,-x,-z+1/2		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Pd	1	2c	mmm.	0.0	0.5	0.0	1.0		4bc
O	2	2e	-4m2	0.0	0.0	0.25	1.0		4-a

Subfile(s): Common Phase, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic), Superconducting Material  
 (Superconductor Reaction Product)

Pearson Symbol: tP4.00 Prototype Structure [Formula Order]: Pt 5 Prototype Structure [Alpha Order]: Pt 5  
 LPF Prototype Structure [Formula Order]: Pt 5,tP4,131 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Pt 5,tP4,131

Cross-Ref PDF #'s: 00-006-0515 (Alternate), ✓ 04-002-4417 (Primary), ✓ 04-005-4230 (Alternate), ✓ 04-005-4781 (Alternate),  
 ✓ 04-006-5918 (Alternate), ✓ 04-007-4016 (Alternate), ✓ 04-007-6608 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1991).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: General Comments: Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 6-515. Atomic positions from Wyckoff. Pd in 2c, O in 2e. Isotropic thermal parameters estimated as B=1.0 for each atom.

d-Spacings (23) - Pd O - 00-043-1024 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
29.3258	3.043000	2	1	0	0		68.9446	1.360900	<1	2	1	0		89.7737	1.007200	3	1	0	5	
33.5616	2.688000	22	0	0	2		70.5266	1.334200	3	0	0	4		100.3176	1.003200	4	2	0	4	
33.8886	2.643000	100	1	0	1		71.2947	1.321700	8	2	0	2		101.0638	0.997800	3	2	2	2	
41.9471	2.152000	18	1	1	0		71.4818	1.318700	18	2	1	1		101.2455	0.996500	3	3	0	1	
45.1619	2.006000	1	1	0	2		78.8974	1.212300	<1	2	1	2		106.3476	0.962300	2	3	1	0	
54.7573	1.675000	25	1	1	2		85.5809	1.133900	3	1	1	4		116.6303	0.905200	5	3	1	2	
60.2052	1.535800	14	1	0	3		90.8983	1.080900	7	2	1	3		119.9872	0.889500	<1	0	0	6	
60.8305	1.521500	9	2	0	0		91.4406	1.075900	2	2	2	0								

00-042-0866

Aug 1, 2018 2:03 PM (5HB8C5J)

Status Primary **QM:** Indexed **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Pt O  
**Empirical Formula:** O Pt **Weight %:** O7.58 Pt92.42 **Atomic %:** O50.00 Pt50.00  
**Compound Name:** Platinum Oxide **Entry Date:** 09/01/1992

**Radiation:** CuK $\alpha$   **$\lambda$ :** 1.5418 Å **d-Spacing:** Diff. **Intensity:** Densitometer

**SYS:** Tetragonal **SPGR:** P42/mmc (131)  
**Author's Cell [ AuthCell a:** 3.0777(5) Å **AuthCell c:** 5.3400(67) Å **AuthCell Vol:** 50.58 Å<sup>3</sup> **AuthCell Z:** 2.00  
**AuthCell MolVol:** 25.29] **Author's Cell Axial Ratio [ c/a:** 1.735] **Density [ Dcalc:** 13.86 g/cm<sup>3</sup> ]  
**SS/FOM:** F(12) = 4.5(0.070, 38) **Temp:** 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) **Color:** Black

**Space Group:** P42/mmc (131) **Molecular Weight:** 211.09 g/mol  
**Crystal Data [ XtlCell a:** 3.078 Å **XtlCell b:** 3.078 Å **XtlCell c:** 5.340 Å **XtlCell  $\alpha$ :** 90.00° **XtlCell  $\beta$ :** 90.00°  
**XtlCell  $\gamma$ :** 90.00° **XtlCell Vol:** 50.58 Å<sup>3</sup> **XtlCell Z:** 2.00 ]  
**Crystal Data Axial Ratio [ c/a:** 1.735 **a/b:** 1.000 **c/b:** 1.735 ]  
**Reduced Cell [ RedCell a:** 3.078 Å **RedCell b:** 3.078 Å **RedCell c:** 5.340 Å **RedCell  $\alpha$ :** 90.00°  
**RedCell  $\beta$ :** 90.00° **RedCell  $\gamma$ :** 90.00° **RedCell Vol:** 50.58 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-006-3256

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**SG Symmetry Operators:**

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	4	x,y,-z	7	y,-x,z+1/2	10	x,-y,z	13	y,x,-z+1/2	16	y,x,z+1/2
2	-x,-y,-z	5	-y,x,z+1/2	8	-y,x,-z+1/2	11	x,-y,-z	14	-y,-x,z+1/2		
3	-x,-y,z	6	y,-x,-z+1/2	9	-x,y,-z	12	-x,y,z	15	-y,-x,-z+1/2		

**Atomic Coordinates:**

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
O	1	2c	mmm	0.0	0.5	0.0	1.0		4#c
Pt	2	2f	-4m2	0.5	0.5	0.25	1.0		4-a

**Subfile(s):** Inorganic, Metals & Alloys, Superconducting Material (Superconductor Reaction Product, Superconductor Related Materials)

**Pearson Symbol:** tP4.00 **Prototype Structure [Formula Order]:** Pt 5 **Prototype Structure [Alpha Order]:** Pt 5  
**LPF Prototype Structure [Formula Order]:** Pt 5,tP4,131 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** Pt 5,tP4,131

**Cross-Ref PDF #'s:** 00-027-1331 (Deleted), 00-043-1100 (Alternate), ✓ 04-004-5422 (Primary), ✓ 04-006-3256 (Alternate)

**References:**

Type	DOI	Reference
Primary Reference		McBride, J., Ford Motor Company, Scientific Research Lab., Dearborn, Michigan, USA. Private Communication (1990).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.
Unit Cell		McBride, J., Graham, G., Peters, C., Weber, W. J. Appl. Phys. 69, 1596 (1991).

**Database Comments:** Additional Patterns: To replace 00-027-1331. See PDF 00-043-1100. Color: Black. Sample Preparation: Reactive sputtering. Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.05 DEG.

**d-Spacings (16) - Pt O - 00-042-0866 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056 Å**

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
33.5344	2.670100	100m	0	0	2		70.5570	1.333700	61m	2	0	2		114.8256	0.914200	30	3	1	2	
33.5344	2.670100	m	1	0	1		70.5570	1.333700	m	2	1	1		119.7648	0.890500	18m	0	0	6	
41.4271	2.177800	28	1	1	0		85.0054	1.140100	13	1	1	4		119.7648	0.890500	m	3	0	3	
54.3321	1.687100	41	1	1	2		90.1941	1.067500	29	2	2	0		132.0539	0.843000	87	3	2	1	
60.0671	1.539000	45m	1	0	3		99.7062	1.007700	55	3	0	1								
60.0671	1.539000	m	2	0	0		104.6656	0.973100	12	3	1	0								

01-071-4655

Oct 25, 2018 1:27 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ni  
 Empirical Formula: Ni Weight %: Ni100.00 Atomic %: Ni100.00 Compound Name: Nickel  
 Mineral Name: Nickel, syn Entry Date: 09/01/2005 Last Modification Date: 09/01/2015  
 Last Modifications: Update

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/Ic: 7.41  
 I/Ic - CW ND: 1.95

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

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 58.70 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.506 Å XtlCell b: 3.506 Å XtlCell c: 3.506 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 43.10 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.479 Å RedCell b: 2.479 Å RedCell c: 2.479 Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 10.77 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Common Phase, Forensic, Hydrogen Storage Materials, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic)  
 Mineral Classification: Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group) Pearson Symbol: cF4.00  
 Prototype Structure [Formula Order]: Cu Prototype Structure [Alpha Order]: Cu  
 LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu<sub>4</sub>cF<sub>4</sub>,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu<sub>4</sub>cF<sub>4</sub>,225  
 ANX: N

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

## References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure	10.1103/PhysRev.25.753	*Precision measurements of lattice constants of 12 simple metals*. Davey, W.P. Phys. Rev. 25, 753 (1925).
Structure		Davey, W.P. Ann. Phys. (Berlin, Ger.) 79, 35 (1926).
Structure		Davey, W.P. Phys. Rev. 25, 107 (1925).

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

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

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

© 2018 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

01-071-4655

Oct 25, 2018 1:27 PM (5HB8C5J)

$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	I	h	k	l	*
146.5374	0.804331	56	3	3	1	

00-005-0681

Aug 3, 2018 1:15 PM (5HB8C5J)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Pd Empirical Formula: Pd  
 Weight %: Pd100.00 Atomic %: Pd100.00 Compound Name: Palladium Mineral Name: Palladium, syn  
 CAS Number: 7440-05-3 Entry Date: 09/01/1955

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5405 Å Filter: Ni Beta Intensity: Diffractometer - Peak

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 3.8898 Å AuthCell Vol: 58.85 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 14.71 ]  
 Density [ Dcalc: 12.008 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(8) = 55.9(0.0179, 8) Temp: 299.0 K (Author provided temperature)  
 Color: Black

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 106.40 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.890 Å XtlCell b: 3.890 Å XtlCell c: 3.890 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 58.85 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.751 Å RedCell b: 2.751 Å RedCell c: 2.751 Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 14.71 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-001-0111

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,-x	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
Pd	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		12-b

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

Mineral Classification: Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group) Pearson Symbol: cF4.00

Prototype Structure [Formula Order]: Cu Prototype Structure [Alpha Order]: Cu

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu,cF4,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu,cF4,225

00-001-1201 (Deleted), 00-001-1310 (Deleted), 00-001-1312 (Deleted), 00-002-1439 (Deleted), 00-046-1043 (Primary), 01-071-3757 (Alternate), 01-075-6724 (Alternate), 01-087-0637 (Alternate), 01-087-0638 (Alternate), 01-087-0639 (Alternate), 01-087-0643 (Alternate), 01-088-2335 (Alternate), 01-089-4897 (Alternate), 03-065-2867 (Alternate), 03-065-6174 (Alternate), 04-001-0111 (Primary), 04-001-0120 (Alternate), 04-001-0377 (Alternate), 04-001-0438 (Alternate), 04-001-0480 (Alternate), 04-001-0488 (Alternate), 04-001-0539 (Alternate), 04-001-0588 (Alternate), 04-001-0842 (Alternate), 04-001-3176 (Alternate), 04-001-7233 (Alternate), 04-001-7312 (Alternate), 04-002-1169 (Alternate), 04-002-1836 (Alternate), 04-002-9728 (Alternate), 04-002-9891 (Alternate), 04-003-0226 (Alternate), 04-003-0405 (Alternate), 04-003-1266 (Alternate), 04-003-1322 (Alternate), 04-003-3088 (Alternate), 04-003-3310 (Alternate), 04-003-5890 (Alternate), 04-003-5891 (Alternate), 04-003-7265 (Alternate), 04-004-2565 (Alternate), 04-004-4404 (Alternate), 04-004-4673 (Alternate), 04-004-4789 (Alternate), 04-004-6365 (Alternate), 04-004-6537 (Alternate), 04-004-7600 (Alternate), 04-005-9318 (Alternate), 04-006-7743 (Alternate), 04-007-5221 (Alternate), 04-007-7758 (Alternate), 04-007-9327 (Alternate), 04-008-0165 (Alternate), 04-014-0269 (Alternate), 04-015-0492 (Alternate), 04-015-0494 (Alternate), 04-015-9339 (Alternate), 04-015-9347 (Alternate), 04-016-3309 (Alternate), 04-016-4693 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 I, 21 (1953).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Additional Patterns: See PDF 00-046-1043. Analysis: Spectroscopic analysis shows <0.1% Ag, Si; <0.01% Ca, Cu, Mg, Pt; 0.0001% Pb. Color: Black. Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

© 2018 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

00-005-0681

Aug 3, 2018 1:15 PM (5HB8C5J)

d-Spacings (8) - Pd - 00-005-0681 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
40.1142	2.246000	100	1	1	1		82.0936	1.173000	24	3	1	1		119.3455	0.892400	13	3	3	1	
46.6806	1.945000	42	2	0	0		86.5956	1.123200	8	2	2	2		124.6718	0.869700	11	4	2	0	
68.0835	1.376000	25	2	2	0		104.7878	0.972300	3	4	0	0								

00-004-0802

Aug 3, 2018 1:13 PM (5HB8C5J)

Status: Primary    OM: Star    Pressure/Temperature: Ambient    Chemical Formula: Pt    Empirical Formula: Pt  
 Weight %: Pt100.00    Atomic %: Pt100.00    Compound Name: Platinum    Mineral Name: Platinum, syn  
 CAS Number: 7440-06-4    Entry Date: 09/01/1954

Radiation: CuK $\alpha$ 1     $\lambda$ : 1.5406 Å    Filter: Ni Beta    Intensity: Diffractometer - Peak

SYS: Cubic    SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 3.9231 Å    AuthCell Vol: 60.38 Å<sup>3</sup>    AuthCell Z: 4.00    AuthCell MolVol: 15.10 ]  
 Density [ Dcalc: 21.461 g/cm<sup>3</sup>    Dmeas: 21.37 g/cm<sup>3</sup> ]    SS/FOM: F(9) = 145.2(0.0069, 9)  
 Temp: 299.0 K (Author provided temperature)    Color: Light gray metallic

Space Group: Fm-3m (225)    Molecular Weight: 195.09 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.923 Å    XtlCell b: 3.923 Å    XtlCell c: 3.923 Å    XtlCell  $\alpha$ : 90.00°    XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00°    XtlCell Vol: 60.38 Å<sup>3</sup>    XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000    c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.774 Å    RedCell b: 2.774 Å    RedCell c: 2.774 Å    RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00°    RedCell  $\gamma$ : 60.00°    RedCell Vol: 15.09 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-011-9016

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

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

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Pt	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral , Synthetic), NBS Pattern

Mineral Classification: Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group)    Pearson Symbol: cF4.00

Prototype Structure [Formula Order]: Cu    Prototype Structure [Alpha Order]: Cu

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu,cF4,225    LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu,cF4,225

Cross-Ref PDF #'s:   
 ✓ 04-001-0112 (Primary), ✓ 04-001-0489 (Alternate), ✓ 04-001-0537 (Alternate), ✓ 04-001-0839 (Alternate), ✓ 04-001-1793 (Alternate), ✓ 04-002-0887 (Alternate), ✓ 04-002-2613 (Alternate), ✓ 04-002-9729 (Alternate), ✓ 04-002-9895 (Alternate), ✓ 04-003-2557 (Alternate), ✓ 04-003-6500 (Alternate), ✓ 04-003-7036 (Alternate), ✓ 04-003-7149 (Alternate), ✓ 04-004-4405 (Alternate), ✓ 04-004-4514 (Alternate), ✓ 04-004-6287 (Alternate), ✓ 04-004-6358 (Alternate), ✓ 04-004-6364 (Alternate), ✓ 04-004-8457 (Alternate), ✓ 04-004-8733 (Alternate), ✓ 04-007-2989 (Alternate), ✓ 04-011-7822 (Alternate), ✓ 04-011-9016 (Alternate)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 I, 31 (1953).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Color: Light gray metallic. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129, Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (9) - Pt - 00-004-0802 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
39.7634	2.265000	100	1	1	1		81.2861	1.182600	33	3	1	1		117.7112	0.900000	22	3	3	1	
46.2427	1.961600	53	2	0	0		85.7121	1.132500	12	2	2	2		122.8070	0.877300	20	4	2	0	
67.4541	1.387300	31	2	2	0		103.5078	0.980800	6	4	0	0		148.2615	0.800800	29	4	2	2	

© 2018 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 1

04-017-6714

Aug 3, 2018 1:13 PM (5HB8C5J)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Pt0.75 Pd0.25  
 Empirical Formula: Pd0.25 Pt0.75 Weight %: Pd15.38 Pt84.62 Atomic %: Pd25.00 Pt75.00  
 Compound Name: Palladium Platinum Entry Date: 09/01/2013

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated - Peak I/c: 22.48  
 I/c - CW ND: 0.43

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 3.908 Å AuthCell Vol: 59.68 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 14.92 ]  
 Density [ Dcalc: 19.243 g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 19.24 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(9) = 999.9(0.0003, 9)  
 Temp: 298.0 K (Author provided temperature)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 172.92 g/mol  
 Crystal Data [ XtlCell a: 3.908 Å XtlCell b: 3.908 Å XtlCell c: 3.908 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00° XtlCell  $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 59.68 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.763 Å RedCell b: 2.763 Å RedCell c: 2.763 Å RedCell  $\alpha$ : 60.00°  
 RedCell  $\beta$ : 60.00° RedCell  $\gamma$ : 60.00° RedCell Vol: 14.92 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

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

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Pt	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	0.75		
Pd	2	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	0.25		

Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys Pearson Symbol: cF4.00  
 LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu,cF4,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu,cF4,225

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO <sub>2</sub> and (PtSnPd)alloy/SnO <sub>2</sub> catalysts with a fixed Pt/SnO <sub>2</sub> atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics", Antolini E., Colmati F., Gonzalez E.R. J. Power Sources 193, 555 (2009).

Database Comments: LPF Collection Code: 1929732. Sample Preparation: STARTING MATERIALS: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (aqueous solution), PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (aqueous solution), formic acid (aqueous solution), C (powder). COMPOUND PREPARATION: heated at 353 K, product filtered off, dried at 353 K for 1 h. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: Minor warning from the LPF Editor exist. No R factors reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (9) - Pt0.75 Pd0.25 - 04-017-6714 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
39.9236	2.256280	999	1	1	1		81.6447	1.178310	238	3	1	1		118.4433	0.896557	95	3	3	1	
46.4330	1.954090	458	2	0	0		86.1237	1.128140	66	2	2	2		123.6412	0.873855	90	4	2	0	
67.7649	1.381690	234	2	2	0		104.0750	0.977000	29	4	0	0		149.8585	0.797717	80	4	2	2	

2019 “Hydrodeoxygenation of anisole over SBA-15 supported Ni, Pd and Pt catalysts: effect of the metal’s nature on the catalytic activity and selectivity”

(Póster)

**D.E. Pérez-Estrada**, H. Vargas-Villagrán, T.E: Klimova

International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF), Mazatlán, México; 9 – 12 de Junio.

---

“Development of Supported Pd, Pt and Ni Catalysts for Anisole Hydrodeoxygenation: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity”

(Póster)

**Daniel E. Pérez**, Tatiana E. Klimova

2019 North American Catalysis Meeting (NAM26), Chicago, Illinois, Estados Unidos; 23 – 28 de Junio.