



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

“EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE NI/SBA-15 DOPADOS CON PLATINO EN  
HIDRODESOXIGENACIÓN.”

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

PRESENTA:  
LUIS HECTOR MOLINA CONDE

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

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2024



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. Roquero Tejeda Pedro	Facultad de Química
Secretario: Dr. Hernández Meléndez Oscar	Facultad de Química
1 <sup>er</sup> . Vocal: Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.	Facultad de Química
2 <sup>do</sup> . Vocal: Dra. Chavira Martínez Elizabeth	Instituto de Investigaciones en Materiales
3 <sup>er</sup> . Vocal: Dra. Solís Casados Dora Alicia	Universidad Autónoma del Estado de México

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Nanocatálisis (Laboratorio 222), Edificio de Ingeniería Química,  
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Klimova Berestneva Tatiana E.

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

### Agradecimientos institucionales por su participación y apoyo en el presente trabajo:

- ❖ Quiero expresar mi sincero agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme la formación académica y profesional que ha sido fundamental en mi desarrollo.
- ❖ Quiero expresar mi agradecimiento a la coordinación del Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM por su constante atención y apoyo en la divulgación de este trabajo.
- ❖ Extiendo mi gratitud a la DGAPA-UNAM, específicamente al proyecto PAPIIT IN-114121, por el apoyo financiero que ha hecho posible la culminación de este trabajo.
- ❖ Estoy agradecido al programa CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de maestría (CVU 995029).

### Agradecimientos personales:

- Agradezco la **tutoría** de la **Dra. Tatiana Klimova**, por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto, por su orientación y apoyo para el desarrollo de este proyecto, sobre todo, por contribuir a mi formación profesional con su valiosa experiencia.
- Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento a los **miembros del jurado** por su minuciosa revisión, sus valiosos comentarios y las sugerencias aportadas: Dr. Pedro Roquero Tejeda, Dr. Oscar Hernández Meléndez, Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva, Dra. Elizabeth Chavira Martínez y Dra. Dora Alicia Solís Casados.

### Agradecimientos por su asistencia técnica:

- I.Q. Rafael Iván Puente Lee de la USAII-UNAM por su invaluable ayuda en la realización del análisis de microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna de la USAII-UNAM por su colaboración en los análisis de difracción de rayos X y por facilitarme el acceso a las tarjetas JCPDS.
- Técnico Antonio Morales Espino del Instituto de Física-UNAM por su apoyo en la realización de los análisis de difracción de rayos X de ángulos bajos.
- Agradezco al M.I. Daniel E. Pérez Estrada y al M.I. Alejandro Suárez Méndez por su valiosa guía, orientación y asistencia en la ejecución de este proyecto.

Agradezco a mis **familiares y amigos** por su compañía, apoyo y consejos en los momentos en que más los necesité. Aprecio todas las experiencias compartidas y la orientación que me han brindado desde el primer día. Su presencia constante ha sido invaluable. ¡**Gracias!**

## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con profundo agradecimiento a mi familia, quienes han sido los pilares fundamentales en mi formación académica y personal. A lo largo de los años, han inculcado en mí los valores de responsabilidad, respeto y sacrificio, los cuales son parte integral de mi día a día.

A mi madre, Jessica, le dedico un reconocimiento especial. Su apoyo incondicional ha sido mi guía constante en cada decisión y paso que he dado. Su amor, paciencia y sacrificio son la fuerza impulsora que me ha llevado hasta este momento crucial en mi vida.

A mi hermano, Itzae, por ser mi fuente de inspiración diaria. Su amor y cariño han sido un antes y después en mi vida, brindándome una motivación constante para alcanzar mis metas.

A mis amigos, a quienes considero un tesoro invaluable, les agradezco por todas las risas compartidas y el apoyo constante durante mi estancia en el laboratorio. Celebraron mis éxitos y me brindaron aliento en los momentos más desafiantes. Su amistad ha sido un sostén invaluable.

A mis respetados profesores, expreso mi sincero agradecimiento. Su guía, conocimientos y paciencia han sido fundamentales en este proceso. Cada lección recibida ha dejado una huella indeleble en la formación de este proyecto.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater, le extiendo mi gratitud. Esta institución ha sido el escenario donde he tenido la oportunidad no solo de crecer académicamente, sino también de desarrollarme como persona. Agradezco a todos los profesionales comprometidos que han contribuido significativamente a mi formación.

Este logro no solo es mío, sino también de aquellos que han dejado una huella imborrable en mi viaje académico. Gracias a todos por ser parte de este capítulo significativo de mi vida.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AN - Anisol

BEN - Benceno

BET - Brunauer, Emmett y Teller

BJH - Barret, Joyner y Halenda

CHA - Ciclohexano

CHE - Ciclohexeno

CHL - Ciclohexanol

CME - Ciclohexil metil eter

CPMCHA - Ciclopentil metil ciclohexano

DCH - Diciclohexilo

$D_{P\text{ ADS}}$  - Diámetro de poro de adsorción

$D_{P\text{ DES}}$  - Diámetro de poro de desorción

DRS - Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopia de Reflectancia Difusa)

EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis (Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva)

FEN - Fenol

HDM - Hidrodesmetalización

HDN - Hidrodesnitrogenación

HDO - Hidrodesoxigenación

HDS - Hidrodesulfuración

HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)

HYD - Hidrogenación

LA - XRD - Low Angle X-ray Diffraction (Difracción de Rayos X de Ángulos Bajos)

MCHA - Metil ciclohexano

MCP - Metilciclopentano

O-CRE - *Orto*-cresol

P-CRE - *Para*-cresol

SBA - Santa Barbara Amorphus

$S_{\text{BET}}$  - Área específica calculada por el método BET

SEM-EDX - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis Químico)

TPD-NH<sub>3</sub> - Temperature Programmed Desorption of Ammonia (Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada)

TPR - Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)

$V_{\text{P}}$  - Volumen de Poro

XRD - X-ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

## INDICE

Resumen .....	1
1. Introducción .....	2
2. Objetivo general.....	6
2.1. Objetivos particulares .....	6
3. Antecedentes.....	7
3.1. Generalidades de Cinética Química y Catálisis.....	7
3.1.1. Bio-Catálisis .....	10
3.1.2. Catálisis homogénea.....	10
3.1.3. Catálisis heterogénea.....	11
3.2. Componentes de un catalizador sólido.....	15
3.3. Materiales SBA.....	17
3.4. Biocombustibles .....	19
3.5. Pirólisis de la biomasa lignocelulósica.....	26
3.6. Propuestas para mejorar el bioaceite de pirólisis .....	27
3.6.1. Hidrotratamiento.....	29
3.6.2. Catalizadores empleados en HDO .....	32
3.7. Soportes para catalizadores de HDO .....	43
3.8. Preparación de catalizadores .....	46
4. Metodología.....	48
4.1. Síntesis de soportes y catalizadores .....	48
4.1.1. Síntesis del soporte SBA-15.....	48
4.1.2. Injertado de zirconia en soporte SBA-15 (SBAZr).....	48
4.1.3. Preparación de los catalizadores .....	49
4.2. Métodos de caracterización empleados .....	50
4.2.1. Fisisorción de nitrógeno .....	50
4.2.2. Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	54
4.2.3. Difracción de rayos X de ángulos bajos (LA-XRD).....	56
4.2.4. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).....	57
4.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS-UV Vis).....	57
4.2.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	59
4.2.7. Reducción a temperatura programada (TPR) .....	60



4.2.8.	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	61
4.3.	Evaluación de actividad catalítica.....	62
4.3.1.	Activación del catalizador .....	62
4.3.2.	Determinación de la actividad catalítica .....	63
5.	Resultados.....	65
5.1.	Resultados de caracterizaciones.....	65
5.1.1.	Fisisorción de nitrógeno .....	65
5.1.2.	Difracción de rayos X de ángulos bajos (LA-XRD).....	68
5.1.3.	Difracción de rayos X de polvos (XRD) .....	71
5.1.4.	Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX) .....	74
5.1.5.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis) .....	76
5.1.6.	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	79
5.1.7.	Reducción a temperatura programada (TPR) .....	81
5.1.8.	Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	83
5.2.	Evaluación catalítica.....	85
6.	Discusión de resultados.....	97
7.	Conclusiones .....	102
8.	Bibliografía.....	104
9.	Anexos.....	119
9.1.	Cálculo de volumen de impregnación.....	119
9.2.	Método BET para determinación de área superficial.....	122
9.3.	Modelo BJH para la determinación del tamaño de poro.....	124
9.4.	Tarjeta de difracción de Rayos X del Óxido de Níquel en forma cúbica.....	126
9.7.	Estimación de las constantes cinéticas de velocidad .....	131
9.8.	Estimación de Energía de Activación. ....	133

## Índice de Tablas

Tabla 1. Procesos a gran escala industrial que ocurren por medio de un catalizador heterogéneo [20].....	12
Tabla 2. Condiciones de operación y distribución de productos en los distintos tipos de pirólisis [72].....	27
Tabla 3. Procesos de mejora de bio-aceite de pirólisis [79].....	28
Tabla 4. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.....	67
Tabla 5. Propiedades estructurales de soportes y catalizadores.....	70
Tabla 6. Tamaño de cristal en catalizadores. ....	74
Tabla 7. Composición química del soporte SBAZr. ....	74
Tabla 8. Composición química de los catalizadores. ....	75
Tabla 9. Energía de borde de absorción ( $E_g$ ) de los catalizadores. ....	78
Tabla 10. Temperatura máxima de reducción, intervalo de temperaturas de reducción, consumo de $H_2$ y grado de reducción. ....	83
Tabla 11. Sitios ácidos determinados por TPD- $NH_3$ . ....	85
Tabla 12. Conversiones de anisol obtenidas con los catalizadores a distintos tiempos de reacción. ....	86
Tabla 13. Constantes de velocidad de reacción. ....	94
Tabla 14. Energías de activación aparentes de las reacciones. ....	96
Tabla 15. Constantes de velocidad de reacción obtenidas mediante el método de Levenberg-Marquardt .....	132
Tabla 16. Ajustes de Energía de Activación mediante ajuste lineal de Arrhenius.....	134

## Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la pared celular vegetal y sección transversal de microfibrillas (hebras de moléculas de celulosa incrustadas en una matriz de hemicelulosa y lignina) [5].....	3
Figura 2. Estructuras químicas representativas de la lignina (alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico) [5]. .....	4
Figura 3. Comparación del diagrama general de energía de la reacción con y sin catalizador. ....	9
Figura 4. Etapas de reacción catalítica en un catalizador poroso.....	13
Figura 5. Ejemplo diagrama energético para una reacción catalítica heterogénea [24]. .....	14
Figura 6. Estructura general de copolímeros Pluronic. ....	18
Figura 7. Representación esquemática de la formación del material SBA-15 en condiciones hidrotérmicas [40]. .....	19
Figura 8. Estructuras químicas representativas (A) celulosa, (B) hemicelulosa, (C) lignina [58].....	23
Figura 9. Molécula de compuestos oxigenados presentes en biocombustibles [86].....	31
Figura 10. Esquema reaccionante para catalizadores metálicos reducidos [123]. .....	40
Figura 11. Conjunto de reacciones de HDO de anisol, catalizador ZSM-5 [125]. .....	41
Figura 12. Conjunto de reacciones de HDO de anisol, catalizador Pt/Ni/Al-SBA-15 [119]. ....	42
Figura 13. Conjunto de reacciones propuesto para la reacción de HDO en catalizadores reducidos Ni/Al-MCM-41. PHE, Fenol; AN, Anisol; BEN, Benceno; CHA, Ciclohexano; CHE, Ciclohexeno; CHL, Ciclohexanol; CME, Ciclohexil metil éter; DCH, Diciclohexilo; MCHA, Metilciclohexano; MCP, Metilciclopentano [126].....	43
Figura 14. Catalizadores (A) Ni <sub>5</sub> /SBAZr, (B) Ni <sub>5</sub> Pt <sub>0.5</sub> /SBAZr. ....	50
Figura 15. Modelo de poros [142]. .....	51
Figura 16. Tipos de poros [142]. .....	51
Figura 17. Clasificación de isotermas de acuerdo con la IUPAC [141].....	52
Figura 18. Tipos de histéresis de acuerdo con la IUPAC [141].....	53
Figura 19. Ilustración de la Ley de Bragg [146]. .....	55
Figura 20. Ejemplo método TAUC, para determinar energía de borde [154].....	59
Figura 21. Reducción de catalizador en un reactor de vidrio tipo "U". .....	63

Figura 22. Montaje del sistema de reacción: (a) manómetro, (b) termopar, (c) agitador, (d) entrada/salida de carga, (e) condensador de toma muestra, (f) salida de toma muestra, (g) reactor batch de acero inoxidable, (h) mantilla de calentamiento, (i) indicadores (temperatura y rpm), (j) controlador.....	64
Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción (A) Soportes, (B) Catalizadores. ....	65
Figura 24. Distribuciones de tamaño de poro de soportes y catalizadores: (A) Adsorción, (B) Desorción.....	67
Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos: (A) soportes, (B) catalizadores.....	69
Figura 26. Imagen de HR-TEM del catalizador Ni <sub>5</sub> Pt <sub>0.5</sub> /SBAZr donde se ilustran las propiedades estructurales.....	71
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de soportes. ....	72
Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores: (A) oxidados, (B) reducidos.	73
Figura 29. Mapeos del soporte SBAZr.....	75
Figura 30. Mapeos de los catalizadores. ....	76
Figura 31. Espectros de reflectancia difusa de soportes. ....	77
Figura 32. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores. ....	78
Figura 33. (A, B) Micrografías del catalizador Ni <sub>5</sub> Pt <sub>0.5</sub> /SBAZr, (C) Distribución de tamaño de partículas. ....	80
Figura 34. (A, B) Micrografías del catalizador Ni <sub>5</sub> /SBAZr, (C) Distribución de tamaño de partículas. ....	80
Figura 35. Perfiles de reducción de catalizadores. ....	82
Figura 36. Perfiles de desorción de NH <sub>3</sub> .....	84
Figura 37. Conversiones de anisol en función del tiempo obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con catalizadores reducidos: (A) Ni <sub>5</sub> /SBAZr, (B) Ni <sub>5</sub> Pt <sub>0.5</sub> /SBAZr. ....	87
Figura 38. Perfiles de composición de la mezcla de reacción en función del tiempo obtenidos con el catalizador Ni <sub>5</sub> /SBAZr a (A,a) 200°C, (B,b) 250°C, (C,c) 280°C. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano; CPMCH, ciclopentil metil ciclohexano. ....	88
Figura 39. Esquema reaccionante propuesto para el catalizador Ni <sub>5</sub> /SBAZr. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; O- P- CRE,	

orto- para- cresol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano; CPMCH, ciclopentil metil ciclohexano.....	89
Figura 40. Perfiles de composición de la mezcla de reacción en función del tiempo obtenidos con el catalizador Ni5/SBAZr a (A) 200°C, (B) 250°C, (C) 280°C. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano.....	91
Figura 41. Esquema reaccionante propuesto para el catalizador Ni5/SBAZr. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; O- P- CRE, orto- para- cresol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano.....	92
Figura 42. Productos mayoritarios a 70% de conversión de anisol (A) 200°C (B) 250°C, (C) 280°C.....	95
Figura 43. Productos mayoritarios a 6 horas de reacción (A) 200°C (B) 250°C, (C) 280°C. ..	95
Figura 44. Ajuste de composición en la mezcla VS tiempo. ....	132
Figura 45. Ajuste lineal Ecuación de Arrhenius. ....	133

## Resumen

En los últimos años, ha aumentado significativamente el interés en fuentes de energía alternativas para el transporte, destacando el biodiesel como una opción sostenible en crecimiento. Sin embargo, la producción actual no cubre la demanda total del sector, ya sea de combustibles renovables o fósiles.

Los biocombustibles se clasifican en cuatro generaciones según la materia prima y tecnologías utilizadas. Los de segunda generación destacan por usar biomasa no comestible, proporcionando una fuente renovable de combustible. No obstante, el bioaceite derivado de la pirólisis rápida de la biomasa lignocelulósica contiene compuestos orgánicos oxigenados que impiden su uso directo como sustituto de los combustibles convencionales. Para eliminar el oxígeno presente en el bioaceite, es necesario recurrir a un proceso catalítico, como la hidrodeshidrogenación (HDO).

En esta investigación, se sintetizaron dos catalizadores: uno monometálico con un 5 % en peso de Níquel y otro bimetálico combinando Níquel (5 % en peso) y Platino (0.5 % en peso). Ambos se prepararon sobre un soporte de sílice mesoestructurada SBA-15 modificado previamente con zirconia. El objetivo principal fue analizar el impacto de la adición de zirconia en el soporte y evaluar cómo el platino afecta la actividad y selectividad de los catalizadores.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de ángulos bajos y de polvos, microscopía electrónica de barrido con análisis químico, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, reducción a temperatura programada y desorción de amoníaco a temperatura programada.

Los catalizadores se evaluaron en la hidrodeshidrogenación de anisol como molécula modelo. Los resultados destacan la eficacia superior del catalizador bimetálico Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr en comparación con el monometálico Ni<sub>5</sub>/SBAZr. El análisis cinético revela que la constante de velocidad de hidrogenación ( $k_1$ ) fue menor que la de desoxigenación ( $k_2$ ) para el monometálico y viceversa para el bimetálico NiPt. La adición de Pt al catalizador de Ni redujo las energías de activación, proporcionando valiosas perspectivas para futuras aplicaciones en la producción de biocombustibles.

## 1. Introducción

A lo largo de la historia, las fuentes de energía han sido cruciales para el progreso social, tecnológico y económico. Los combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón proporcionan una gran parte de la energía necesaria para satisfacer la demanda global. Actualmente, el excesivo consumo de energía ha generado un aumento significativo en la demanda anual. No obstante, se prevé que las reservas globales de combustibles fósiles disponibles se reduzcan y puedan agotarse en el futuro. La emisión de contaminantes a la atmósfera, que provocan el efecto invernadero y calentamiento global, es otro problema del uso de los combustibles fósiles. En México se estima que las emisiones totales de contaminantes fueron: de CO<sub>2</sub> en el año 2021 de 456,266 y de NO<sub>2</sub> 36,316 Giga gramos de CO<sub>2</sub> equivalente [1].

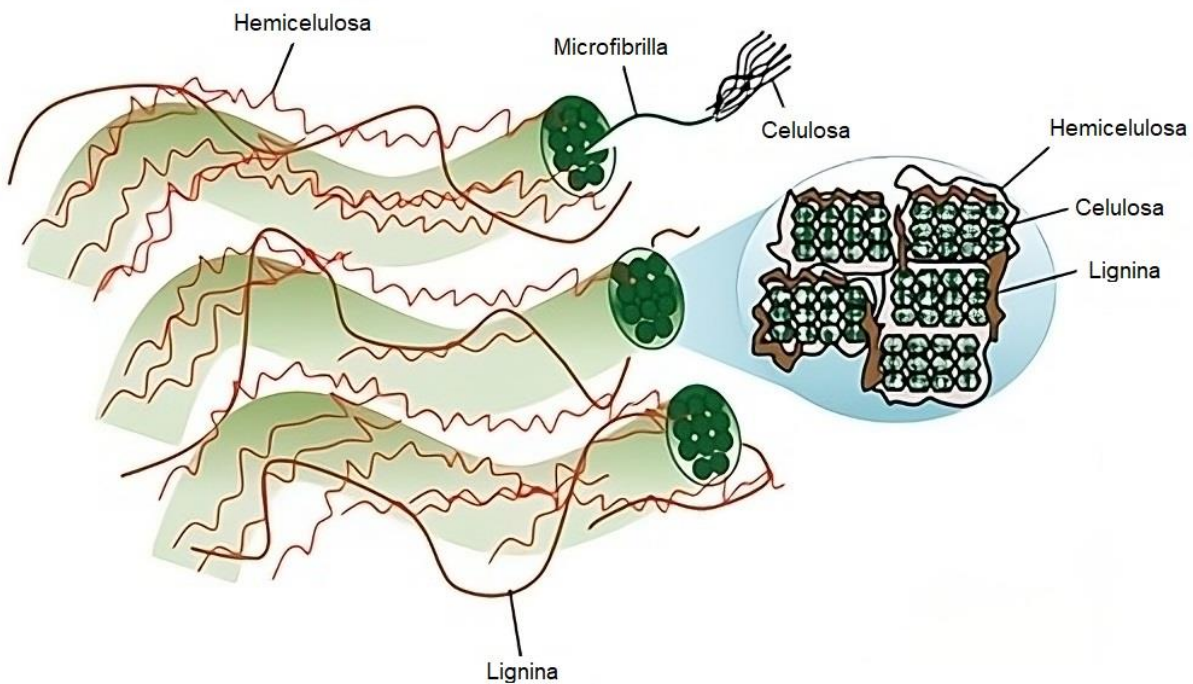
México es un país que depende en gran medida de los combustibles fósiles. De acuerdo con el balance energético del año 2021, la producción energética total fue de 7,081.42 Peta Joules, de los cuales el 81.56% corresponde a los hidrocarburos. Esta categoría se subdivide en petróleo crudo, gas natural y condensados, que respectivamente produjeron 55.15%, 22.26% y 4.15% de energía; en cambio la energía producida a partir de fuentes renovables representa el 14.75%. En cuanto al consumo energético, se tiene como dato que en 2021 se consumieron 5,401.34 Peta Joules, de los cuales aproximadamente el 51.55% se empleó en el sector del transporte [2].

Por estas razones, es que existe un interés social, político y ambiental en facilitar el crecimiento de fuentes energéticas alternativas. Las fuentes energéticas alternativas deben ser sustentables, eficientes y económicas para que puedan sustituir a las fuentes energéticas convencionales de origen fósil. Las principales fuentes energéticas alternativas desarrolladas en México son la hidroenergía, geoenergía, solar, eólica, biogas y biomasa, entre otras [3].

Los biocombustibles son combustibles obtenidos a partir de la biomasa (materia vegetal o animal). La línea de investigación de fuentes energéticas alternativas se centra en los biocombustibles líquidos debido a que son la principal alternativa a los combustibles de origen fósil empleados en medios de transporte convencionales. Sin embargo, para que los biocombustibles sean sustitutos viables deben cumplir ciertas características como: brindar beneficios medioambientales en comparación al combustible que sustituyen, tener capacidad de satisfacer

la necesidad energética actual, ser económicamente competitivos y proveer una ganancia energética sobre las fuentes energéticas empleadas en la producción de biocombustibles [4].

Los biocombustibles se categorizan en cuatro generaciones dependiendo de la materia prima empleada para su producción. Los biocombustibles correspondientes a la segunda generación se producen a partir de materia vegetal no comestible. El etanol, metanol, éter, gasolina y diésel son productos que pueden ser obtenidos de la lignocelulosa y desechos orgánicos. La lignocelulosa es el componente principal de las paredes celulares de las plantas, en la [Figura 1](#) se muestra una representación de la estructura de la pared celular de las plantas y su composición.



*Figura 1. Estructura de la pared celular vegetal y sección transversal de microfibrillas (hebras de moléculas de celulosa incrustadas en una matriz de hemicelulosa y lignina) [5].*

La biomasa lignocelulósica se compone de tres partes, la celulosa, hemicelulosa y lignina. Por lo general, la composición de cada parte varía entre 40%-80% para la celulosa, 15%-30% para la hemicelulosa y 10%-15% para la lignina. Algunos ejemplos de materiales lignocelulósicos son cáscaras de frutos secos, hojas y paja de trigo [6,7]. La lignina es una estructura molecular compleja que contiene polímeros reticulados de monómeros fenólicos, especialmente alcohol



p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, en la [Figura 2](#) se presentan la estructura de la lignina con los compuestos mencionados.

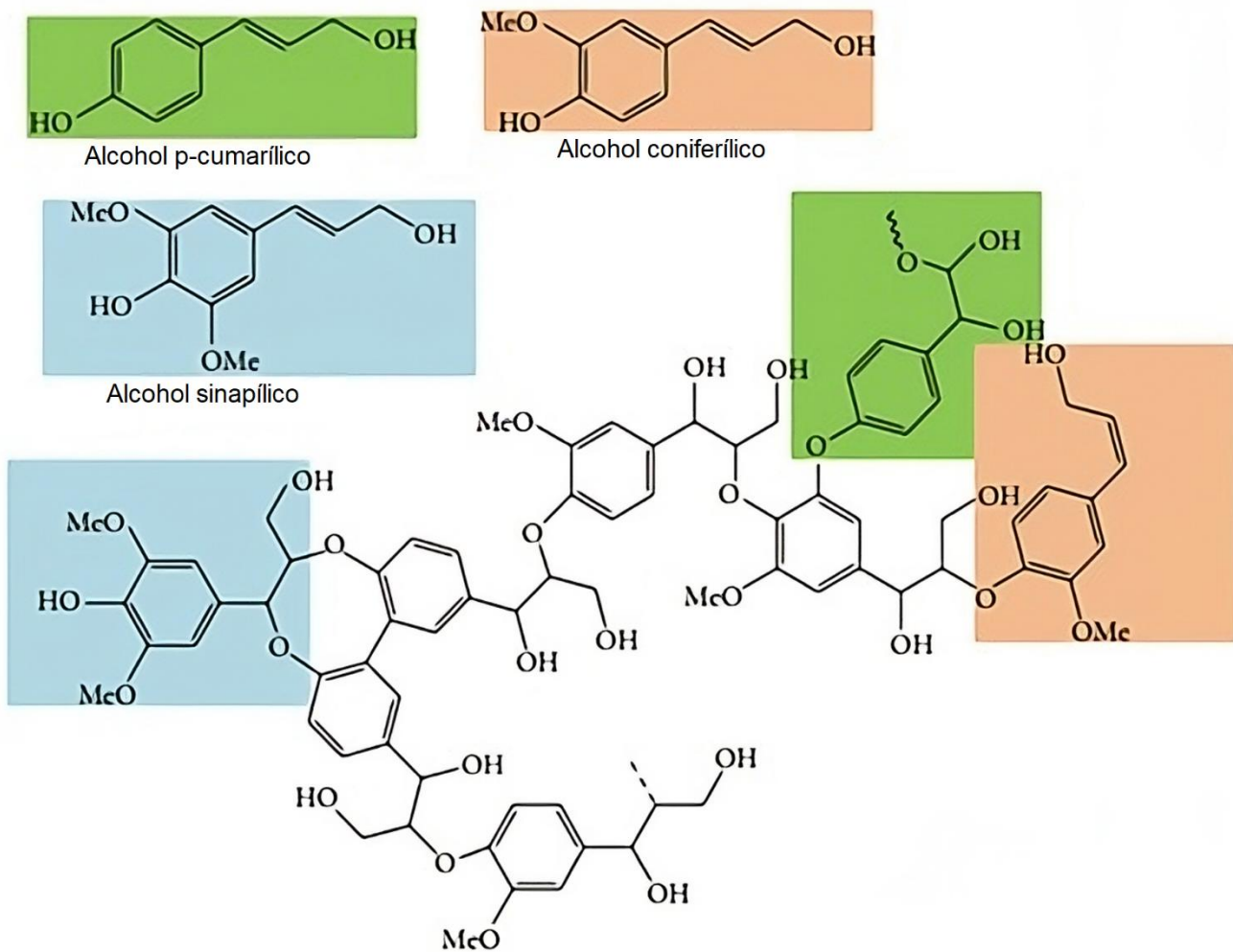


Figura 2. Estructuras químicas representativas de la lignina (alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico) [5].

Existen distintos procesos para la obtención de biodiesel y bioetanol a partir de la biomasa. La pirólisis rápida es el tratamiento térmico que presenta la mejor relación costo-eficiencia [8]. La pirólisis es la descomposición térmica del material de origen vegetal en ausencia de oxígeno, en un intervalo de temperaturas de 400 °C a 700 °C. La descomposición térmica es seguida por un enfriamiento rápido, separación y condensación. Los productos principales de este proceso son: biocarbón, biogás y bioaceite, el último siendo el producto mayoritario. El bioaceite, es una mezcla de distintos compuestos orgánicos como grupos ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, azúcares, fenoles y derivados.

El bioaceite obtenido no puede ser empleado directamente como fuente energética alternativa a los combustibles fósiles, principalmente debido a una serie de desventajas. Este bioaceite se caracteriza por su naturaleza corrosiva, que se atribuye en gran medida al contenido de agua presente en su estructura. Además, presenta una capacidad energética inferior en comparación con los hidrocarburos, principalmente debido a la presencia de átomos de oxígeno en su composición. Otras desventajas notables incluyen propiedades disolventes que tienen el potencial de degradar materiales como el caucho y poliuretano, así como una temperatura de fusión relativamente alta (16 °C - 18 °C). Esta serie de desventajas energéticas se pueden mitigar mediante la remoción de oxígeno del bioaceite. Un proceso que cumple con este objetivo es la hidrodeshidrogenación (HDO). La HDO es un proceso catalítico mediante el cual el bioaceite de pirólisis se convierte en un combustible renovable con propiedades semejantes al diésel y gasolinas convencionales [8].

La investigación y desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos para el proceso de HDO ha sido importante para mejorar la actividad y selectividad hacia compuestos desoxigenados. Esta investigación se realiza con objetivo de definir la fase activa, soporte, promotor, métodos de preparación, activación, y condiciones de reacción que ofrezcan mejoras sobre el desempeño catalítico.

## 2. Objetivo general

Sintetizar catalizadores de Ni sin dopar y dopado con Pt soportados en material SBA-15 modificado con zirconia y evaluar su desempeño (actividad y selectividad) en hidrogenación de anisol (compuesto representativo de la biomasa).

### 2.1. Objetivos particulares

- Sintetizar el soporte mesoporoso SBA - 15 modificado superficialmente con zirconia.
- Preparar dos catalizadores: uno monometálico de níquel con carga de 5 % en peso y un catalizador bimetálico de níquel - platino con una carga de 5% y 0.5% en peso, respectivamente, por los métodos de impregnación y coimpregnación incipiente húmeda soportados en el soporte SBA-15 modificado con zirconia.
- Caracterizar los soportes (SBA-15 y SBAZr) y catalizadores sintetizados mediante: fisiorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD), difracción de rayos X de ángulos bajos (LA-XRD), microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), reducción a temperatura programada (TPR) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).
- Examinar las propiedades catalíticas de los catalizadores sintetizados (actividad y selectividad) en el proceso de hidrogenación de la molécula modelo anisol bajo diversas condiciones de temperatura (200, 250 y 280 °C).
- Evaluar críticamente los resultados derivados de las caracterizaciones de catalizadores y las pruebas catalíticas, estableciendo un análisis y una discusión fundamentada.
- Determinar y establecer conclusiones que aclaren el impacto de la adición de Pt en las propiedades y el rendimiento de catalizadores soportados de Ni durante el proceso de hidrogenación (HDO).

### 3. Antecedentes

#### 3.1. Generalidades de Cinética Química y Catálisis

En la Ingeniería Química, los conceptos y herramientas de los que hace uso la Cinética Química son necesarios para el diseño, control y optimización de los procesos llevados a cabo en los reactores químicos. La cinética química se emplea en el estudio de la velocidad de transformación química en sistemas homogéneos o heterogéneos, tanto catalizados como no catalizados. Su objetivo es la obtención de una ecuación de velocidad que permita interpretar y predecir la velocidad a la cual tiene lugar una transformación química en ciertas condiciones. La Ingeniería Química, en comparación a la Química Física, prescinde de una descripción microscópica, en su lugar precisa de una ecuación de velocidad para ser incluida en las distintas ecuaciones de diseño de los reactores químicos [9].

Los reactores químicos son el componente principal de todos los procesos químicos, incluso pueden formar parte de distintos procesos industriales donde las reacciones químicas no son tratadas de manera enfática. El éxito o fracaso de un proceso químico depende en gran parte del diseño adecuado de un reactor químico, por lo que se debe prestar atención en distintos aspectos de ingeniería de reactores como la estequiometría, ecuaciones de velocidad, ecuaciones de transporte, balances de materia, balances de energía y transferencia de masa. De estos factores en mayor o menor medida dependerán las características físicas o fisicoquímicas del sistema. En función del diseño se establecerán las condiciones de operación y otras condiciones como la recuperación y regeneración del catalizador.

Algunos conceptos importantes para la cinética química son los siguientes:

*Velocidad de reacción ( $r_j$ ):* Es el número de moles de la especie  $j$ -ésima que reaccionan (consumiéndose o produciéndose) por unidad de tiempo y por magnitud extensiva (volumen de fluido, masa de sólido, superficie de interfase, volumen de partículas, volumen de reactor).

*Ecuación de velocidad:* La ecuación de velocidad es una expresión algebraica en función de la naturaleza de las sustancias (reactivos o productos) que intervienen en la reacción y de las condiciones fisicoquímicas particulares en las que se lleva a cabo la reacción.

*Reacción elemental:* reacción estequiométricamente balanceada y que describe las acciones a nivel molecular. Este tipo de reacción indica que las moléculas interaccionan directamente

sin la presencia de productos intermediarios. Experimentalmente, no siempre se puede acceder a las reacciones elementales, por lo que se pueden hacer hipótesis.

*Molecularidad*: Número de entidades moleculares en reactivos que intervienen en una reacción elemental. Habitualmente la molecularidad es 1 ó 2, una molecularidad de 3 es poco probable y la molecularidad de 4 no existe, ya que es imposible que coincidan 4 especies distintas en un mismo espacio para que puedan reaccionar.

*Mecanismo de reacción o modelo cinético*: Es la secuencia de reacciones elementales a partir de las cuales es posible derivar una ecuación de velocidad de reacción global coherente con las observaciones experimentales. La suma de las etapas elementales da lugar a una reacción química global cuyos coeficientes estequiométricos dependerán del mecanismo de reacción.

*Conversión ( $X_j$ )*: Es una magnitud adimensional que se define con base en el reactivo limitante. Es la razón entre los moles que han reaccionado y los moles iniciales, el valor de la conversión se encontrará entre 0 y 1.

El concepto de catálisis química se utiliza para describir los procesos en los cuales la velocidad de una reacción se ve alterada, incrementada o reducida, en presencia de una sustancia externa conocida como catalizador. Un catalizador es una sustancia que, al final de la reacción, permanece químicamente inalterada, no altera la estequiometría de la reacción química y, por lo general, no experimenta cambios sustanciales después de la reacción.

Es importante destacar que los catalizadores no son de duración indefinida; con el tiempo, se desactivan debido a interacciones que tienen con los reactivos y los productos, o debido a cambios en la estructura del catalizador. Por este motivo, para llevar a cabo reacciones posteriores, es necesario regenerar el catalizador o reemplazarlo por uno nuevo.

Un catalizador altera la velocidad de una reacción al facilitar un mecanismo de reacción diferente, el cual puede involucrar intermediarios o complejos en estado de transición completamente distintos a los que se observarían en la reacción sin catalizador. Es importante destacar que, aunque el catalizador no se consume en la reacción, sí forma parte de la reacción química, aunque no se manifieste en la reacción global. El catalizador proporciona una ruta de reacción más eficiente desde el punto de vista energético en comparación a la reacción llevada a cabo sin la presencia de un catalizador. Esto se debe a que los catalizadores activan las moléculas

de los reactivos, lo que reduce la energía de activación necesaria para que la reacción ocurra, como se representa en la [Figura 3](#). El catalizador no influye en el equilibrio químico, simplemente aumenta la velocidad con la que se llega a ese estado de equilibrio. Además, los catalizadores pueden influir en la selectividad de una reacción química al modificar el mecanismo de la reacción [10, 11, 12, 13].

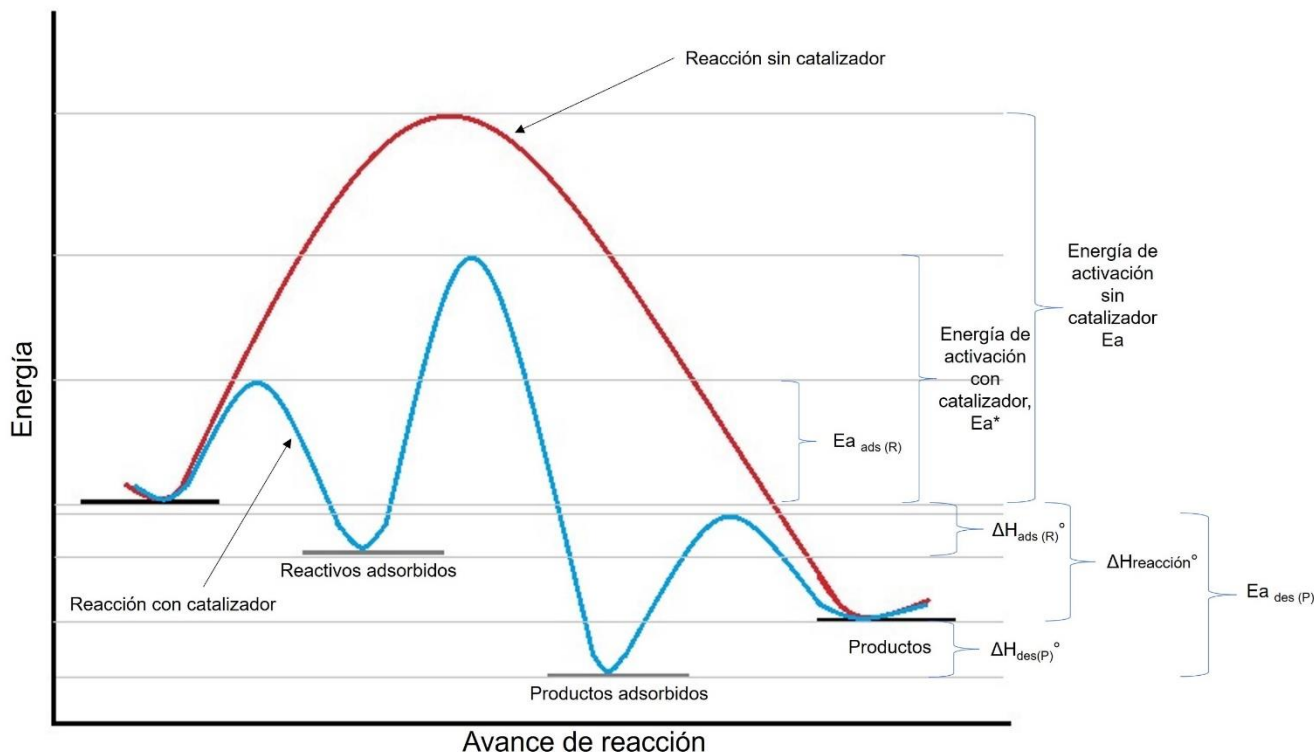


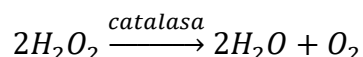
Figura 3. Comparación del diagrama general de energía de la reacción con y sin catalizador.

La catálisis es un tema de gran relevancia en la ciencia aplicada debido a las numerosas aplicaciones que se han descubierto tanto en la industria química como en la bioquímica. Estas aplicaciones son tan variadas que se han establecido clasificaciones basadas principalmente en las fases presentes en el sistema catalítico. Si los reactivos, productos y el catalizador se encuentran en una sola fase, se denomina catálisis homogénea. Por otro lado, cuando el sistema está compuesto por dos o más fases, se habla de catálisis heterogénea. La biocatálisis, en contraste con los otros dos tipos de catálisis, se distingue por utilizar catalizadores de origen natural.

### 3.1.1. Bio-Catálisis

Se puede definir como el uso de sustancias naturales, como enzimas o fermentos, para catalizar reacciones químicas [14]. Una enzima, siendo un catalizador proteínico, desempeña un papel crucial no solo en la digestión, sino también en la producción de nutrientes y el movimiento muscular, abarcando una variedad de procesos biológicos. Este tipo de catalizadores permiten que ocurran las reacciones biológicas (la formación de proteínas, la descomposición de moléculas o almacenaje de energía) a las velocidades que los sistemas biológicos los necesitan. Adicionalmente, estos catalizadores son altamente específicos para un solo sustrato o grupos reducidos de sustratos, tienen una alta eficiencia, ya que logran transformar un producto químico en un tiempo menor que cualquier catalizador artificial, además de ser altamente selectivas para la generación de productos específicos. Las condiciones de reacción, temperatura y pH, en este tipo de catálisis son específicas, normalmente suaves para que la actividad sea óptima [15].

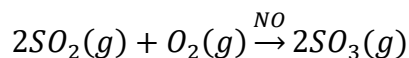
Las enzimas son moléculas con un peso molecular considerable y adoptan una forma específica (estructura tridimensional) que les permite dirigir las moléculas de los reactivos (sustratos) hacia una reacción ideal. Funcionan como catalizadores altamente específicos. Por ejemplo, en la siguiente ecuación se muestra la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno en presencia de la enzima catalasa, donde pueden transformarse hasta  $4 \times 10^7$  moléculas de peróxido de hidrógeno/L\*s [15].



### 3.1.2. Catálisis homogénea

En la catálisis homogénea, tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase. Las reacciones llevadas a cabo en este tipo de catálisis son en fase gaseosa o fase líquida, aunque existen casos en los que se lleva a cabo en fase sólida. Todas las moléculas de los catalizadores homogéneos se encuentran disponibles para el contacto con los reactivos. Catalizadores de este tipo tienen buena selectividad y una gran cantidad de sitios activos. Sin embargo, este tipo de catálisis tiene una serie de desventajas para recuperar el catalizador, ya que es un proceso complicado y en muchas ocasiones costoso. Además, estos catalizadores poseen una baja estabilidad térmica [16].

Los catalizadores empleados en este tipo de catálisis son compuestos organometálicos y distintos tipos de ácidos y bases. Un ejemplo se muestra en la siguiente ecuación, donde se muestra la que se considera la primera reacción catalizada a nivel industrial y es un ejemplo de catálisis homogénea en fase gaseosa:



La ecuación anterior es la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> usando el NO como un catalizador homogéneo, la cual se emplea para la manufactura de ácido sulfúrico [17].

### 3.1.3. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea involucra sistemas en los que la reacción toma lugar en distintas fases, pudiendo ser cualquier combinación de sólido, líquido o gas. Generalmente el catalizador se encuentra en una fase distinta a la que se encuentran los reactivos y productos, el sistema más común es que el catalizador se encuentre en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa [18]. Los catalizadores heterogéneos más comunes son metales, óxidos de metales, sales metálicas o materiales orgánicos como hidroperóxidos orgánicos, intercambiadores iónicos, etc. Los metales nobles, como Platino, Paladio, Rutenio, Iridio, o metales de transición como Níquel y Cobalto, son considerados como los catalizadores heterogéneos superiores. Estos metales han sido empleados de manera extensiva en la industria petroquímica, farmacéutica y ambiental. Sin embargo, los metales nobles tienen un alto costo y poca abundancia en la naturaleza, por lo que no se puede cumplir con toda la demanda [14].

Un ejemplo de catálisis heterogénea tuvo lugar en 1831, cuando Peregrine Phillips descubrió que un trozo de Platino finamente dividido actuaba como catalizador para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, a temperaturas entre los 400 °C y 500 °C y que su conversión era prácticamente del 100 %. Sin embargo, se descubrió que el platino podía desactivarse, ya que es sensible a las impurezas arsénicas provenientes de la alimentación de óxido de azufre (IV). Por lo tanto, era necesario tener precaución con las impurezas presentes en la alimentación y en el aire. Actualmente, en lugar de platino, se emplea pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [19]. En la [Tabla 1](#) se muestran otros ejemplos industriales que emplean la catálisis heterogénea.



Tabla 1. Procesos a gran escala industrial que ocurren por medio de un catalizador heterogéneo [20].

Reacción	Sistema catalítico
Oxidación de NH <sub>3</sub> a NO y HNO <sub>3</sub>	Pt-Rh
Reducción de NO <sub>x</sub>	Rh, Oxido de Vanadio
Craqueo catalítico de petróleo crudo	Zeolitas
Oxidación de CO e hidrocarburos (emisiones de carro)	Pt, Pd
Metanización	Ni
Reformación de gas metano a CO + H <sub>2</sub>	Ni
Cloruro de vinilo (Etileno + Cl <sub>2</sub> )	Cu (Cloruro)
Reformación de nafta (a gasolina)	Pt, Pt-Re, Pt-Ir
Hidrotratamiento de petróleo crudo	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W (sulfurados)
Producción de acrilonitrilo a partir de propileno y amoníaco	Bi-Mo, Fe-Sb (oxidados)

Cabe destacar que los procesos de recuperación los catalizadores heterogéneos son más sencillos y menos costosos. Estos catalizadores tienen buena estabilidad térmica y aunque en algunos casos su selectividad sea baja, poseen múltiples sitios activos.

Las reacciones químicas se desarrollan en la superficie del catalizador, por lo que se han empleado diversos métodos para crear catalizadores con una amplia área superficial [21, 22]. Es posible dividir las reacciones efectuadas en catálisis heterogénea en una serie de etapas secuenciales, considerando que los reactivos y el catalizador existen en fases separadas y que la reacción se lleva a cabo en la superficie de la fase activa [23]:

1. Difusión de los reactivos hacia el catalizador: En esta etapa inicial, las moléculas de los reactivos se desplazan desde la solución o la fase gaseosa hacia el catalizador.
2. Difusión de los reactivos hacia los sitios activos dentro de los poros del catalizador.

3. Adsorción de los reactivos: Cuando los reactivos y la fase activa del catalizador se encuentran lo suficientemente cerca, las moléculas de los reactivos se adhieren a la superficie debido a la alta actividad de los átomos superficiales, que poseen coordinación insaturada.
4. Reacción en la superficie: En esta etapa, los reactivos se convierten en productos, y los productos resultantes quedan adsorbidos en la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos: Una vez que se forman los productos, estos se desprenden, es decir, dejan de interactuar con la superficie del sitio activo.
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros del catalizador hacia el exterior.
7. Difusión de los productos: En esta última etapa, los productos se alejan de la superficie del catalizador para dirigirse hacia la solución o la fase gaseosa circundante.

En la [Figura 4](#) se muestra el proceso global de transformación química que se lleva a cabo en un material catalítico poroso.

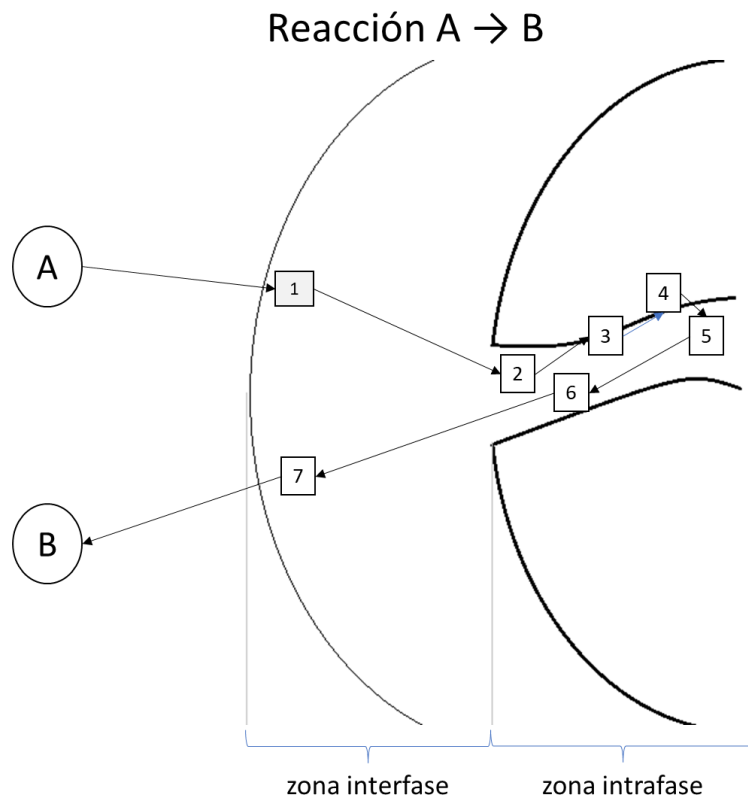


Figura 4. Etapas de reacción catalítica en un catalizador poroso.

El perfil energético de una reacción catalizada por un catalizador heterogéneo difiere del de un catalizador homogéneo, ya que el mecanismo de reacción se ve alterado. En la [Figura 5](#) se presenta un diagrama de energía para la reacción  $CO + O_2 \rightarrow CO_2$ , en este diagrama se representan las etapas de una reacción catalítica heterogénea, además de mostrar que la vía catalítica ofrece una energía de activación significativamente menor que la reacción no catalizada; en el recuadro de la imagen, se ilustra el ciclo catalítico: de adsorción de reactivos, reacción en la superficie y desorción de productos [24].

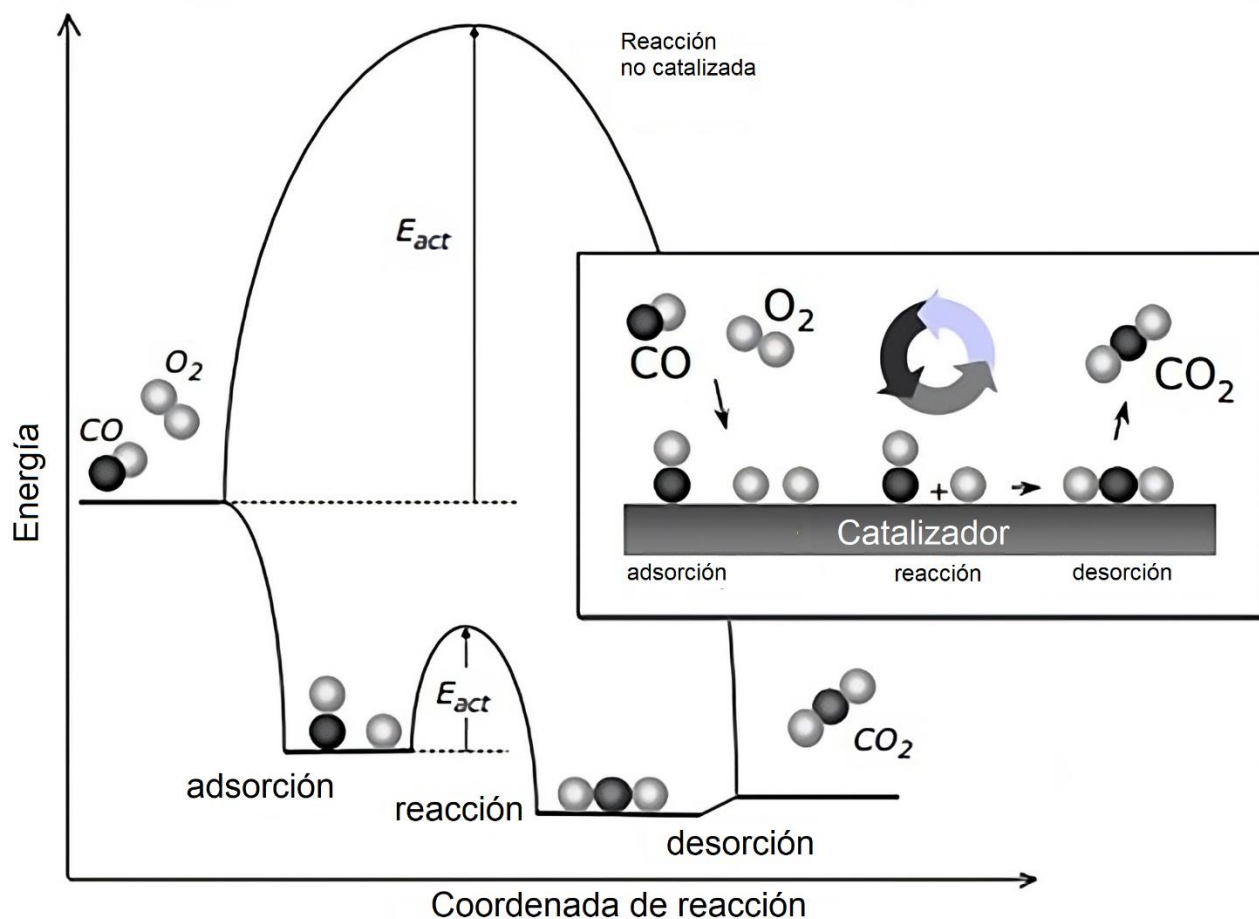


Figura 5. Ejemplo diagrama energético para una reacción catalítica heterogénea [24].

En catálisis heterogénea, es posible plantear diversos mecanismos de reacción. Por ejemplo, en una reacción bimolecular que involucra dos reactivos diferentes (A y B), pueden proponerse dos mecanismos distintos. En un enfoque, las moléculas de los reactivos son adsorbidas en la

superficie y allí reaccionan para formar el producto, que posteriormente se desorbe, este mecanismo se conoce como el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Por otro lado, existe la propuesta del mecanismo Eley-Rideal, en el cual solo una de las moléculas de los reactivos se adsorbe en la superficie, mientras que la otra interactúa con la molécula adsorbida para generar el producto, que luego se desorbe [25].

### **3.2. Componentes de un catalizador sólido**

Los catalizadores sólidos generalmente están formados por distintos componentes. Cada uno de estos componentes tiene una función específica y aporta una característica distinta al catalizador. Se ha logrado mejorar la actividad y selectividad cambiando dichos componentes, por ejemplo, se pueden cambiar los materiales presentes en la fase activa, el soporte, métodos de preparación o el uso de aditivos tales como fósforo y ligantes quelantes [26-29]. A continuación, se presentan las características de los componentes de un catalizador heterogéneo.

#### *Fase activa*

La fase activa de un catalizador es la responsable de la actividad catalítica. En la superficie de la fase activa se llevan a cabo las reacciones catalíticas. Esta fase química lleva a cabo la reacción en condiciones específicas y se encuentra formada por distintos puntos, denominados “sitios activos”. Los sitios activos son los átomos o moléculas que interactúan con las moléculas de los reactivos porque se encuentran disponibles o alejados de sus similares. Este caso se presenta en las orillas e irregularidades presentes en los nanocristales de la fase activa.

A lo largo de las investigaciones en los procesos de hidrotratamiento, especialmente en el proceso de hidrodesoxigenación, se han utilizado diversos metales como fase activa. Entre estos metales, se destacan los metales nobles, como el Pt y Pd, debido a su alta eficacia. No obstante, los metales nobles son costosos, lo que ha motivado la exploración de alternativas para la fase activa. Por ejemplo, se han estudiado los metales de transición, como Ni, Co, Cu, entre otros, que en su forma reducida han demostrado ser eficaces en este proceso. La principal ventaja de los metales de transición radica en su costo más bajo en comparación con los metales nobles. Además, se han evaluado diversas alternativas, como el uso de sulfuros, fosfuros, carburos y otras sales de metales de transición [30-33].

### *Promotor*

Los promotores son definidos como compuestos químicos que, por sí solos, carecen de actividad, pero al agregarse a un catalizador, mejoran sus propiedades catalíticas, prolongan su resistencia a la desactivación o modifican su selectividad. En presencia de un agente activo, los promotores aumentan considerablemente la actividad catalítica. En ocasiones, el efecto de los promotores no se puede demostrar de manera directa, ya que en algunas situaciones se pueden observar interacciones físicas, como la estabilización de las propiedades térmicas y mecánicas del sólido, mientras que, en otras situaciones, las interacciones son de naturaleza química o electrónica, lo que mejora la interacción entre el catalizador y los reactivos.

Los promotores se clasifican en dos categorías: físicos y químicos. Los promotores físicos desempeñan un papel fundamental en la preservación de la integridad del soporte o del agente catalítico depositado. En contraste, los promotores químicos interactúan a nivel químico con las fases catalíticas activas, generando modificaciones electrónicas en ellas [34].

### *Soporte*

Un soporte se refiere a un material generalmente no reactivo en el cual se distribuye la fase activa de un catalizador. Los soportes poseen diversas propiedades que posibilitan la dispersión de la fase activa, al mismo tiempo que facilitan la llegada de los reactivos y la salida de los productos. Algunas de estas propiedades incluyen [35]:

- Resistencia mecánica.
- Estabilidad química y térmica.
- Volumen y tamaño de poro adecuados para que los reactivos entren y los productos salgan de la estructura.
- Área superficial grande.
- Son inertes o tienen baja actividad catalítica.

Entre los soportes que se emplean comúnmente en la industria se encuentran óxidos metálicos y compuestos de carbono estables, con una gran área específica como:

- Titania: Se trata de un soporte mesoporoso con propiedades semiconductoras que se puede obtener en forma de estructuras cilíndricas a través de procesos electroquímicos o hidrotérmicos.
- Zeolitas: Estos aluminosilicatos cristalinos poseen una estructura cúbica con cavidades microporosas bien definidas, compuestas por tetraedros de los aniones  $\text{SiO}_4^{2-}$  y  $\text{AlO}_4^{2-}$ , lo que facilita el intercambio iónico.
- Alúmina: Este soporte se utiliza debido a su bajo costo y sus diversas formas cristalinas, las cuales presentan grandes áreas superficiales asociadas a estructuras porosas de fácil acceso.
- Sílice: Es un sólido mesoporoso con una alta estabilidad térmica y mecánica. Su porosidad garantiza un acceso controlado a la superficie, y ejemplos de este tipo de soportes incluyen las familias M41S y SBA.

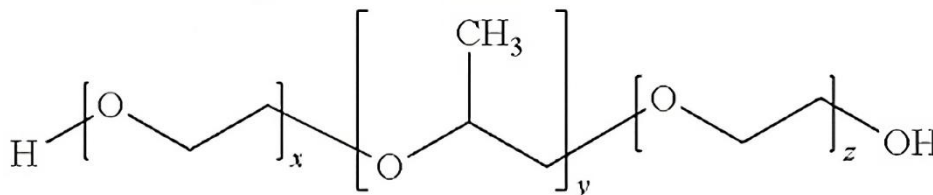
La eficacia de un catalizador está fuertemente influenciada por la elección del soporte utilizado para albergar la fase activa. Por lo tanto, la selección del soporte se convierte en un factor determinante en la conversión y selectividad del catalizador. La naturaleza del soporte ejerce un impacto significativo en la acidez del catalizador, lo que puede afectar su desempeño tanto en términos de actividad como de selectividad. La acidez del catalizador generalmente está relacionada con la naturaleza y cantidad de los sitios ácidos de Lewis o Brønsted presentes. Los sitios ácidos de Lewis suelen ser representados por sitios metálicos insaturados que actúan como buenos receptores de pares de electrones, mientras que los sitios ácidos de Brønsted son grupos -OH y -SH que funcionan como donadores de protones [36].

### 3.3. Materiales SBA

Recientemente, se ha prestado una considerable atención a los materiales mesoporosos de sílice, como las familias M41S y SBA, gracias a su estructura porosa bien definida, tamaño de poro significativo y las interacciones moderadas entre el soporte y el metal. La familia de materiales SBA (Santa Barbara Amorphous) fue desarrollada por Zhao y su equipo en 1998 [37]. En la síntesis de estos materiales de sílice, se utilizan tensoactivos no iónicos, que son copolímeros de tres bloques. Estos copolímeros de tres bloques siguen la estructura  $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ , donde EO representa el monómero de óxido de etileno, PO es el monómero de óxido de propileno, y los subíndices “*m* y *n*” pueden variar en un rango de 15-70 y 2-130, respectivamente

[38]. El tensoactivo dirige la formación de la estructura porosa de sílice con un tamaño de poro considerable en un entorno ácido [37].

La familia SBA tiene dos materiales representativos: el SBA-15 y SBA-16. El SBA-15 se sintetiza a partir del copolímero de tres bloques Pluronic P123, compuesto por polioxietileno, polioxipropileno y polioxietileno. Su estructura de tres bloques es  $EO_{x=20}PO_{y=70}EO_{z=20}$ . El Pluronic P-123, debido a su estructura de bloques, exhibe propiedades surfactantes, lo que lo clasifica como un tensoactivo. Sin embargo, también se considera un polímero debido a su naturaleza de cadena larga y estructura molecular. El SBA-15 presenta características tales como un arreglo de poros hexagonal con mesoporos de diámetro comprendido entre 6 y 12 nm, además de contar con una extensa área superficial que oscila entre 600 y 800  $m^2/g$ . Por otra parte, el SBA-16 se sintetiza utilizando el Pluronic F127 ( $EO_{x=106}PO_{y=70}EO_{z=106}$ ); presenta una estructura cúbica con mesoporos entre 6 y 8 nm, con un área superficial cercana a los 750  $m^2/g$  [39]. La estructura general de los copolímeros Pluronic se presenta en la [Figura 6](#).



*Figura 6. Estructura general de copolímeros Pluronic.*

El soporte más investigado dentro de esta familia de materiales mesoporosos es el SBA-15. La [Figura 7](#) ilustra el proceso de síntesis, que se inicia con la formación de micelas cilíndricas a partir del tensoactivo. El Pluronic P123 posee una parte hidrofílica compuesta por óxido de etileno y una parte hidrofóbica que se encuentra en el núcleo del tensoactivo, permaneciendo en el interior de la micela para evitar el contacto con el solvente polar, mientras que la parte hidrofílica se ubica en la superficie y entra en contacto con el disolvente (agua). Continuando con el proceso, las micelas cilíndricas se organizan en un patrón hexagonal. Luego, se agrega el precursor de silicio, iniciando la polimerización alrededor de la estructura de las micelas. Finalmente, tras la maduración de las paredes de sílice, el material se somete a un proceso de

calcinación para eliminar el tensoactivo que permanece en el interior de los poros. De esta manera, se obtienen poros cilíndricos con una disposición hexagonal.

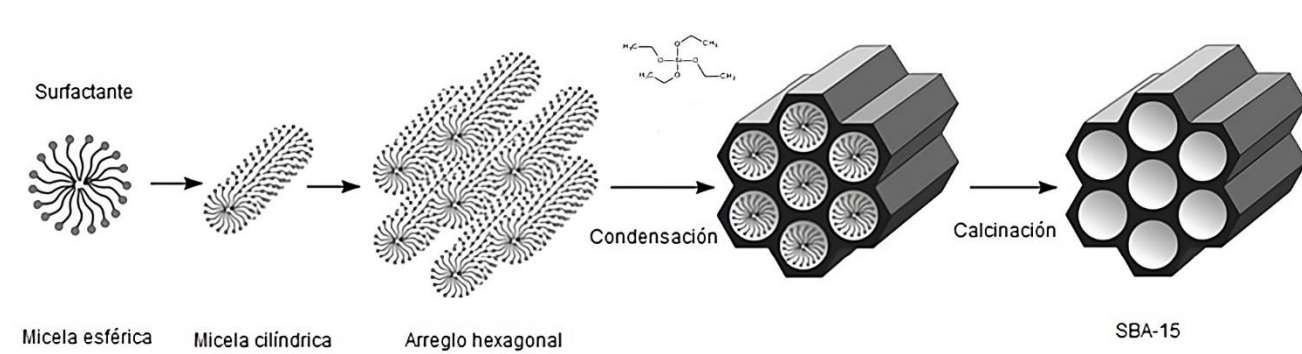


Figura 7. Representación esquemática de la formación del material SBA-15 en condiciones hidrotérmicas [40].

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

### 3.4. Biocombustibles

Los biocombustibles se definen convencionalmente como cualquier tipo de combustible hecho a partir de materia orgánica (también conocida como biomasa). Los biocombustibles más comunes son el biodiesel y los bioalcoholes, incluyendo el bioetanol y biobutanol [41]. De acuerdo con ASTM, se asigna el termino biodiesel a ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga resultantes de aceites comestibles, aceites no comestibles y aceites residuales, que se producen a partir del proceso de transesterificación de triglicéridos usando metanol y un catalizador [42].

A lo largo del siglo XX se presentaron los cambios climáticos a nivel mundial como uno de los problemas más serios que se enfrenta el mundo. El principal factor detrás de estos cambios climáticos es el consumo excesivo de combustibles fósiles, que constituye aproximadamente el 80% del consumo energético. Este problema se ve exacerbado por el continuo incremento en la demanda de energía, atribuible en parte al crecimiento constante de la población [43]. El uso de combustibles fósiles resulta en la emisión de gases de efecto invernadero, especialmente CO<sub>2</sub>. Existen distintos procesos ocupados para captar el CO<sub>2</sub>, tales como adsorción química con aminas, carbonatos y amoniaco; otro proceso para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> son las técnicas de precombustión como los procesos de combustión en bucle químico [44,



45]. Sin embargo, estas técnicas son insuficientes para contrarrestar el aumento de concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente. Adicionalmente, la alta demanda de combustibles fósiles lleva al agotamiento de este tipo de fuente energética. A pesar de que existen distintas formas de crear energía limpia a partir del viento, sol y agua, el uso de la biomasa es muy importante porque, en comparación con las otras fuentes de energía, los biocombustibles proveen alternativas para los medios de transporte convencionales.

Todos los biocombustibles tienen el mismo origen renovable y son productos de la conversión fotosintética de la energía solar a energía química, que los aísla de la fotosíntesis cercana. La producción de biocombustibles depende de la energía solar y es base de la bioeconomía sustentable, teniendo gran importancia en la sociedad, principalmente en el sector de transporte. El principal problema de los biocombustibles es la continua lucha por la tierra entre el sector alimenticio y el energético. Las medidas científicas adoptadas para el desarrollo de biocombustibles abarcan desde las materias primas, métodos de producción, mejora de calidad y cantidad de los biocombustibles.

Los biocombustibles se clasifican en distintas generaciones de acuerdo con la materia prima y el método de producción. Existen cuatro generaciones de biocombustibles [46].

#### *Biocombustibles de primera generación*

Los biocombustibles pertenecientes a la primera generación son producidos a partir de biomasa de consumo alimenticio como el almidón (proveniente de la papa, trigo, cebada o maíz) o azúcares (proveniente de la caña de azúcar o remolacha azucarera). Estos biocombustibles mostraron inicialmente una capacidad prometedora para reducir el uso de combustibles fósiles y disminuir los niveles atmosféricos de CO<sub>2</sub>, que es consumido por los cultivos en su desarrollo [47]. Sin embargo, durante la producción de este tipo de biocombustibles, surgieron inquietudes acerca del uso de cultivos destinados a la alimentación como materia prima para dirigirlos hacia la industria energética y los posibles efectos en las tierras de cultivo, la biodiversidad debido al uso de fertilizantes, el elevado consumo de agua dulce, pesticidas y maquinaria agrícola. Debido a la creciente demanda de biocombustibles en regiones de Sudamérica, Europa y Estados Unidos, se ha producido un aumento en los precios de diversos cultivos, como el trigo y el maíz, provocando que en estas regiones se destine parte de la superficie agrícola a

la producción de energía. Los biocombustibles de primera generación más notables incluyen el biodiesel (bioésteres), el bioetanol y el biogás.

A diferencia de los otros dos biocombustibles, el biogás que es obtenido a partir del procesamiento anaeróbico del estiércol y otras fuentes de biomasa, tiene un uso limitado en el sector de transporte. Los combustibles se evalúan por su capacidad de ser mezclados con los combustibles convencionales para su uso en motores de combustión interna y por su utilidad tecnológica en vehículos que emplean fuentes alternativas como vehículos de gas natural o vehículos de combustible flexible [48].

Se deben considerar varios puntos en la evaluación de la materia prima (biomasa) para la producción de biocombustibles. Entre estos se encuentran: (a) la composición química, (b) el balance energético, (c) la disponibilidad de tierras de cultivo, la contribución a la biodiversidad y las pérdidas de valor de las tierras de cultivo, (d) competencia con las necesidades alimentarias, (e) prácticas de cultivo, (f) emisión de gases, (g) impacto de la absorción de minerales en el suelo y agua, (h) uso de fertilizantes y pesticidas, (i) costo de la biomasa, (j) erosión del suelo, (k) evaluación económica, (l) creación o mantenimiento de empleo, y (m) recursos disponibles como el agua [49].

Las principales limitaciones de los biocombustibles de primera generación incluyen el aumento en los costos relacionados con su producción, almacenamiento y transporte, en comparación con los combustibles convencionales.

### *Biocombustibles de segunda generación*

Los biocombustibles de segunda generación, en contraste con los de primera generación, se caracterizan por un proceso de producción más sostenible, principalmente gracias a su obtención a partir de materiales lignocelulósicos, lo que incluye biomasa no destinada a la alimentación (más económica y abundante) [50]. La producción de estos biocombustibles involucra tecnologías innovadoras diseñadas para hacer que sean más respetuosos con el medio ambiente y más avanzados en comparación con los existentes [51].

En tiempos recientes, el uso de la biomasa residual de origen vegetal ha atraído a los investigadores por su variedad de usos, desde ser la materia prima para generar calor y electricidad por quema directa [48, 52] o como materia prima para el tratamiento de aguas residuales [53].

Sin embargo, las investigaciones se han enfocado a emplear este tipo de biomasa como materia prima para la producción de diversos biocombustibles [54]. Existe una amplia variedad de materiales de desecho que pueden ser empleados como materia prima para la producción de biocombustibles entre los que se encuentran los residuos agrícolas, álamos, sauce, eucalipto, pasto varilla, alpiste de caña y madera, etc. Todos estos materiales están compuestos por paredes celulares vegetales cuyo principal componente son los polisacáridos (75%), que a su vez contienen gran cantidad de azúcares que se prefieren para la producción de biocombustibles [54,55]. Sin embargo, los subproductos agrícolas pueden proporcionar una cantidad limitada en proporción al aumento de la demanda de biocombustibles.

La materia prima es también conocida como la biomasa lignocelulósica porque está formada por la lignina, celulosa, y hemicelulosa. Estos tres componentes se caracterizan por sus estructuras grandes y complejas que consisten en unidades cíclicas repetitivas con distintos grupos funcionales [56,57].

En la [Figura 8](#) se muestran las estructuras representativas de la biomasa lignocelulósica. En la [Figura 8A](#) se muestra la estructura del polímero de celulosa, compuesto por monómeros de D-glucosa unidos mediante enlaces beta-(1,4) glucosídicos; esta estructura rígida se encuentra presente en la pared celular primaria de las plantas. Por otra parte, la [Figura 8B](#) representa una parte de la hemicelulosa que consiste en una variedad de monómeros con estructura aleatoria ramificada que varía con el tipo de planta. Finalmente, la [Figura 8C](#) muestra una parte de la estructura de la lignina, la cual es irregular, sin carbohidratos y más compleja que los otros dos componentes. En la lignina se encuentran tres tipos esenciales de subunidades monoméricas derivadas de un alcohol aromático. Las tres unidades antes mencionadas son el grupo siringilo derivado del alcohol sinapílico, el grupo guaiacilo derivado del alcohol coniférrico y el grupo p-hidroxifenilo derivado del alcohol p-cumarílico.

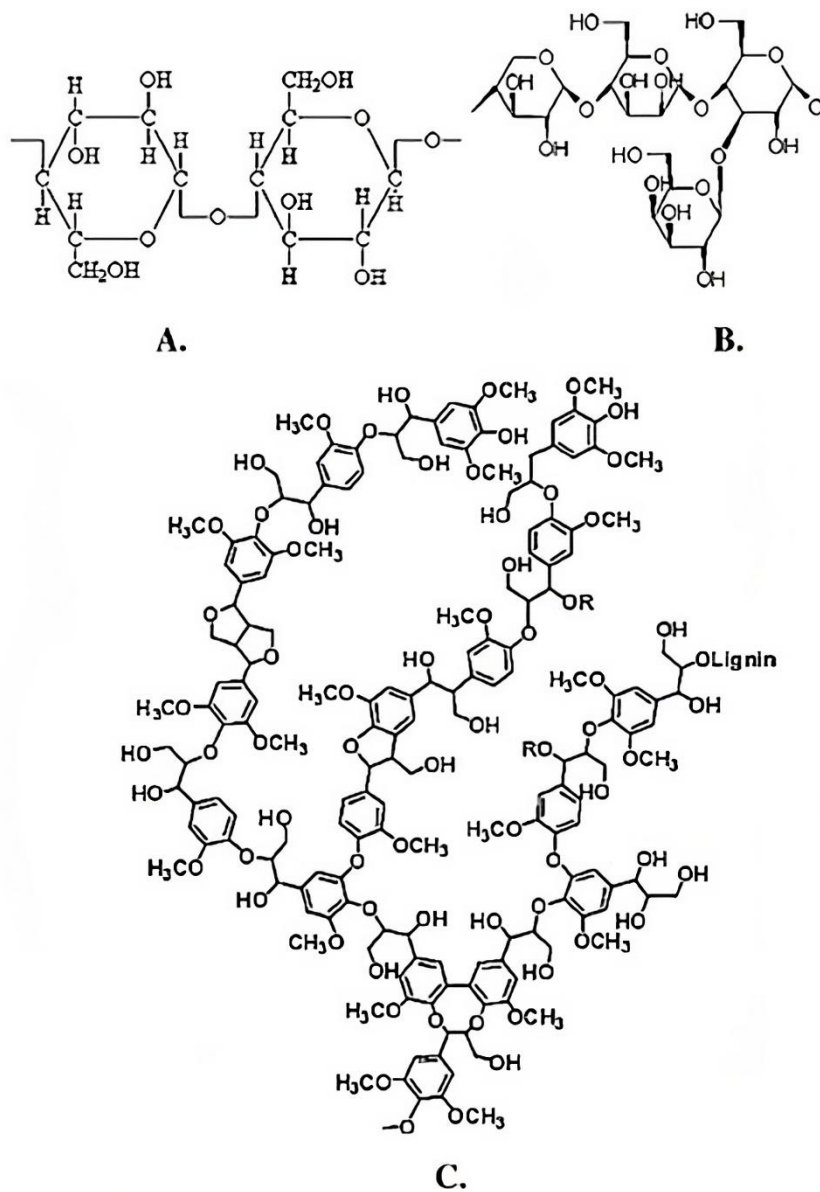


Figura 8. Estructuras químicas representativas (A) celulosa, (B) hemicelulosa, (C) lignina [58].

Las ventajas inherentes a los biocombustibles de segunda generación se destacan por su diversidad de materias primas, las cuales, al no ser aptas para el consumo directo humano, evitan la competencia con los recursos destinados a este fin. No obstante, este tipo de material lignocelulósico puede encontrar un valioso uso en la alimentación de animales rumiantes, como vacas, ovejas y cabras, que aprovechan eficientemente el elevado contenido de fibra y nutrientes presentes en dichos residuos. Además, la posibilidad de cultivar estos insumos en áreas no propicias para la agricultura abre oportunidades para fomentar la silvicultura y contribuir a la prevención de la deforestación.

No obstante, el principal desafío de los biocombustibles de segunda generación radica en que su aplicación se encuentra en una fase de desarrollo y los procesos aún no están completamente optimizados. Sin embargo, en la actualidad, se están llevando a cabo diversas investigaciones con el objetivo de mejorar la viabilidad de esta generación [59].

### *Tercera generación de biocombustibles*

La tercera generación de biocombustibles utiliza vegetales de rápido crecimiento y alta densidad energética, conocidos como cultivos energéticos, como materia prima. Estos cultivos están diseñados específicamente para obtener materia prima de manera más eficiente para la conversión en biocombustibles y otros productos biológicos [60]. Algunos ejemplos de materias primas en esta generación incluyen pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, así como diversos tipos de microorganismos, entre los cuales se destacan las algas [61]. Las microalgas son particularmente utilizadas en la producción de biodiesel y se dividen en dos categorías principales según su tamaño y morfología: macroalgas y microalgas. Las microalgas son especialmente comunes debido a su estructura multicelular, similar a la de las plantas, que incluye raíces, tallos y hojas.

Las microalgas pueden existir en agua dulce y marina, se clasifican como organismos microscópicos autótrofos, heterótrofos y mixotróficos. Las microalgas tienen un excelente potencial para producir productos químicos especiales y productos nutricionales debido a su capacidad fotosintética [62]. Las microalgas autótrofas y heterótrofas consumen el carbono de distintas fuentes, las autótrofas usan carbono inorgánico mientras que las heterótrofas usan orgánico [63]. Por su parte, las mixotróficas pueden utilizar simultáneamente los sustratos de carbono inorgánicos y orgánicos, lo que incrementa la productividad y mejora la capacidad de las microalgas para crecer en aguas residuales (incluso aquellas de color oscuro), superando los problemas de crecimiento presentes en algas autótrofas por limitaciones de luz y altas densidades de células [64,65]. Las microalgas tienen distintas ventajas: requieren menor espacio para crecer, contienen alto contenido de aceite, tienen la habilidad de crecer en ambientes orgánicos e inorgánicos, ser amigables con el medio ambiente y son las únicas que son capaces de realizar la fotosíntesis oxigénica y producir hidrógeno.

Los procesos bioquímicos pueden ser clasificados en fermentación alcohólica, digestión anaeróbica, transesterificación y producción de hidrógeno fotobiológica. Los procesos termoquímicos incluyen la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno. Este tipo de procesos son más favorables debido a su eficiencia de conversión, tiempo y costos de producción más bajos en comparación con los procesos bioquímicos. El método bioquímico se basa en calor, productos químicos y catalizadores (enzimas y células microbianas), y puede necesitar varios días para completarse. Los métodos termoquímicos se basan únicamente en calor y/o catalizadores físicos, este tipo de procesos requieren de menor tiempo para completarse [66].

Las ventajas de la tercera generación de biocombustibles incluyen la captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para la producción de materia prima y una huella reducida de emisiones de gases de efecto invernadero. Sin embargo, esta generación presenta dos desafíos principales. En primer lugar, existe la posibilidad de utilizar tierras que originalmente se destinaban a la producción de alimentos (a excepción de la producción de algas) para el cultivo de los insumos requeridos. En segundo lugar, esta generación se encuentra en una fase de desarrollo, lo que dificulta su implementación a corto plazo [51].

#### *Cuarta generación de biocombustibles*

La cuarta generación de biocombustibles se asemeja a la tercera generación, ya que ambas utilizan algas como una alternativa a los combustibles fósiles. No obstante, la cuarta generación de biocombustibles se obtiene a partir de microorganismos que han sido modificados genéticamente, como microalgas, levaduras, hongos y cianobacterias. En esta generación se aprovecha la habilidad de los microorganismos para convertir el CO<sub>2</sub> a combustible a través de la fotosíntesis, es decir, efectuar el proceso de producción del biocombustible en su totalidad [67]. Las distintas ventajas de las microalgas, como una alta tasa de crecimiento y contenido de aceite, así como una baja complejidad estructural, incrementan sus aplicaciones comerciales [66]. Adicionalmente a las modificaciones genéticas, algunas tecnologías de cuarta generación involucran pirólisis (entre temperaturas de 400 a 600 °C), gasificación, la mejora y las vías de conversión de energía solar a combustible [66, 68]. El propósito fundamental de estas modificaciones radica en mejorar la proporción entre hidrógeno y carbono en la producción de biocombustibles. En adición, la cuarta generación tiene como objetivo establecer un

sumidero de carbono artificial, es decir, busca capturar y almacenar de manera eficiente el carbono generado durante el proceso de producción de biocombustibles. Esto tiene el fin de eliminar o reducir significativamente las emisiones de carbono, contribuyendo a que los biocombustibles sean más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente [69].

Los biocombustibles de cuarta generación presentan ventajas significativas en comparación con las generaciones anteriores. Estas ventajas incluyen la ausencia de competencia entre el sector energético y el alimenticio, una mayor eficiencia en los procesos de hidrólisis o fermentación, la capacidad de utilizar agua de desecho sin desviar recursos destinados al consumo humano, y la capacidad de utilizar desechos industriales como fuente de CO<sub>2</sub> para la producción. Sin embargo, estas tecnologías se encuentran en desarrollo, y muchas, como la modificación genética de microorganismos, todavía están en fase teórica, lo que hace que su aplicación a corto plazo no sea factible. Además, los costos iniciales para cultivos a gran escala son considerablemente elevados [70].

### **3.5. Pirólisis de la biomasa lignocelulósica**

La pirólisis es un proceso termoquímico que se lleva a cabo en ausencia o déficit de O<sub>2</sub>, adecuado para la conversión de la biomasa, de origen vegetal (hierbas o leña) con humedad igual o menor a 10% en peso, en bioaceite (también conocido como aceite de pirólisis), biocarbón y biogás. El proceso de pirólisis se puede dividir en cuatro etapas dependiendo de la temperatura y reacciones: (1) en esta etapa inicial la biomasa se deshidrata a 100 °C para formar vapor de agua; (2) la temperatura se incrementa a 200-260 °C, los compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina se descomponen para liberar vapor de agua, CO<sub>2</sub>, ácido fórmico, ácido acético, fenol y tolueno; (3) la reacción de pirólisis comienza arriba de los 500 °C donde se forman vapores orgánicos y carbón sólido; (4) finalmente, las reacciones secundarias como la polimerización de vapores, ocurren tras un incremento de temperatura para formar el bioaceite tras la condensación [71]. Según las diferencias en la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia, la pirólisis se puede clasificar en tres tipos: lenta, rápida y flash. La [Tabla 2](#) muestra los parámetros de operación y distribución de productos.

Tabla 2. Condiciones de operación y distribución de productos en los distintos tipos de pirólisis [72].

Proceso de pirólisis	Tiempo de residencia [s]	Rampa de calentamiento [°C/s]	Tamaño final de partícula [nm]	Temperatura [°C]	Composición de productos [% wt.]		
					Aceite	Carbón	Gas
Lenta	450-500	0.1-1	5-50	550-950	30	35	35
Rápida	0.5-10	10-200	<1	850-1250	50	20	30
Flash	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300	75	12	13

La pirólisis rápida se realiza en un intervalo de temperaturas entre 850-1250 °C, con una rampa de calentamiento rápida 10-200 °C/s y un tiempo de residencia corto 0.5-10 s, produciendo principalmente bioaceite, junto con biogás y biocarbón como subproductos [73]. Dependiendo de las condiciones de operación, en la pirólisis rápida se puede obtener un rendimiento entre 60-75 % de bioaceite, haciéndolo uno de los mejores procesos tecnológicos para la producción de bioaceite y el mejor en relación costo/eficiencia para la producción de bioaceite [74]. Con las variaciones en materia prima o condiciones de operación, el rendimiento y calidad del bioaceite se pueden optimizar en este tipo de pirólisis.

El producto principal en el proceso de pirólisis rápida es el bioaceite, que consiste en una mezcla de diversos compuestos orgánicos, tales como ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, fenoles y sus derivados. Este bioaceite puede ser utilizado como biocombustible tras someterlo a un tratamiento adicional y también como materia prima para la producción de productos químicos, como fenol, xileno y tolueno [75,76]. A través de ajustes en la materia prima o las condiciones de operación, es posible optimizar tanto el rendimiento como la calidad del bioaceite en este tipo de proceso de pirólisis.

### 3.6. Propuestas para mejorar el bioaceite de pirólisis

Aunque el uso de los bioaceites ofrece beneficios medioambientales al reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>; el bioaceite tiene algunas características indeseables tales como inestabilidad térmica, corrosividad, menor capacidad energética en comparación con los hidrocarburos debido a la presencia de átomos de oxígeno en su estructura, además, puede degradar materiales como



el poliuretano y el caucho. Su alta viscosidad, acidez y bajo poder calorífico dificultan las aplicaciones directas como alternativa a los combustibles fósiles [41, 77, 78].

Entre las desventajas asociadas al uso de bioaceite de pirólisis, se destacan diversos compuestos presentes en su composición. Es importante resaltar el notable aumento en el contenido de agua del bioaceite (entre 15% y 30% en peso), en comparación con el petróleo crudo que tiene menos del 1% en peso. Este elevado contenido de agua no solo puede ocasionar dificultades en el encendido del motor, sino que también contribuye a la reducción del contenido energético del bioaceite. El contenido de oxígeno en el bioaceite de pirólisis rápida (35-50 % en peso), de igual forma, es mucho mayor que el del petróleo crudo (menor al 1%). El alto contenido de oxígeno provoca que el bioaceite se disuelva en disolventes polares como la acetona y metanol, pero poco soluble con combustibles fósiles. Además, el alto contenido de oxígeno en el bioaceite provoca una baja estabilidad y una fuerte acidez/corrosividad, que da como resultado impactos negativos en el almacenamiento y transporte del bioaceite [79].

Por las razones mencionadas, el bio-aceite debe someterse a un tratamiento de mejora antes de emplearlo como sustituto de los combustibles actuales. En la actualidad, se han propuesto diferentes enfoques de mejora. Éstos se pueden clasificar en métodos físicos y químicos. En la [Tabla 3](#) se presentan sus principales ventajas y desventajas.

*Tabla 3. Procesos de mejora de bio-aceite de pirólisis [79].*

Método	Ventajas	Desventajas
Emulsificación	Es simple.	Requiere de grandes cantidades de energía. El surfactante tiene un gran costo. Problemas de corrosión.
Adición de solvente	Simple. Operación fácil.	Incapaz de remover los sustituyentes indeseables del bio-aceite.
Hidrotratamiento	Efectivo para remover heteroátomos.	Alto consumo de H <sub>2</sub> . Formación de coque.

	Bien establecido.	Desactivación del catalizador.
Reformación de vapor	Produce H <sub>2</sub> como una fuente de energía limpia.	Operación a altas temperaturas.
Craqueo catalítico	Alto rendimiento de productos ligeros.	Requiere de un reactor resistente a altas presiones. Desactivación del catalizador.
Fluido supercrítico	Mejor rendimiento de bioaceite. Mejor calidad del combustible (menor contenido de O y viscosidad).	Gran costo del disolvente. Requiere de un reactor resistente a altas presiones.

### 3.6.1. Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento es ampliamente utilizado en la industria energética para la fabricación de combustibles. Su objetivo principal radica en la eliminación de impurezas que se encuentran en las fracciones destiladas del petróleo crudo. Esta técnica implica una reacción catalítica entre el hidrocarburo y el hidrógeno, llevada a cabo a elevadas temperaturas y presiones. El proceso de hidrotratamiento puede dividirse en varias etapas, como hidrodeseoxigenación (HDO), hidrodeshulfuración (HDS), hidrodese nitrogenación (HDN), hidrodese metalización (HDM) e hidrogenación (HYD), según los compuestos que se deseen saturar o los heteroátomos que deban eliminarse [80].

Los procesos de HDS y HDN se emplean con el objetivo de reducir las emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno que se generan durante la combustión. La presencia de impurezas como azufre (S) y nitrógeno (N) provoca la inhibición de los catalizadores presentes en los vehículos, justificando así la necesidad de eliminar estos heteroátomos [81]. Por otra parte, el proceso de HDO no suscita un gran interés en la producción de combustibles convencionales, dado que el contenido de oxígeno (O) en dichos combustibles generalmente es inferior al 2% en peso [82, 83].

En general, las condiciones de operación de los distintos procesos de hidrotratamiento son temperaturas entre 300-450 °C y altas presiones (superiores a 20 MPa) con una fuente de H<sub>2</sub>

[84,85]. En el hidrotratamiento del petróleo crudo, el oxígeno se elimina mediante la formación de agua, mientras que el nitrógeno y azufre, en sus respectivos procesos se eliminan como amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ). La mayoría de los bioaceites no contienen concentraciones significativas de nitrógeno y azufre, por lo que el hidrotratamiento relacionado al bioaceite es esencialmente el proceso de hidrodeshidrogenación (HDO).

En HDO del bioaceite, a diferencia de los combustibles convencionales es de gran interés debido a que el oxígeno puede llegar a ser entre el 35-50% en bioaceites derivados de la biomasa. El proceso de HDO puede incrementar el rendimiento y mejorar las propiedades del bioaceite dependiendo de condiciones de reacción como: la temperatura, tiempo de residencia, presión de hidrógeno, disolvente, tipo de catalizador, entre otros.

Las investigaciones de HDO no se suelen realizar directamente en los bioaceites derivados de la lignina, en su lugar se emplean moléculas modelo como fenol, dibenzofurano, anisol, guayacol, etc., en esta investigación se trabajó con anisol, en la [Figura 9](#) se presentan distintas moléculas oxigenadas presentes en biocombustibles, con objetivo de obtener información sobre el comportamiento catalítico y mecanismo de reacción. Aunque el proceso de HDO ha demostrado ser efectivo y prometedor para la mejora del bioaceite, es un proceso tecnológico que se encuentra en desarrollo, por lo que tiene distintas áreas de oportunidad como el alto consumo de  $\text{H}_2$ , la formación de coque y la corta vida útil del catalizador.

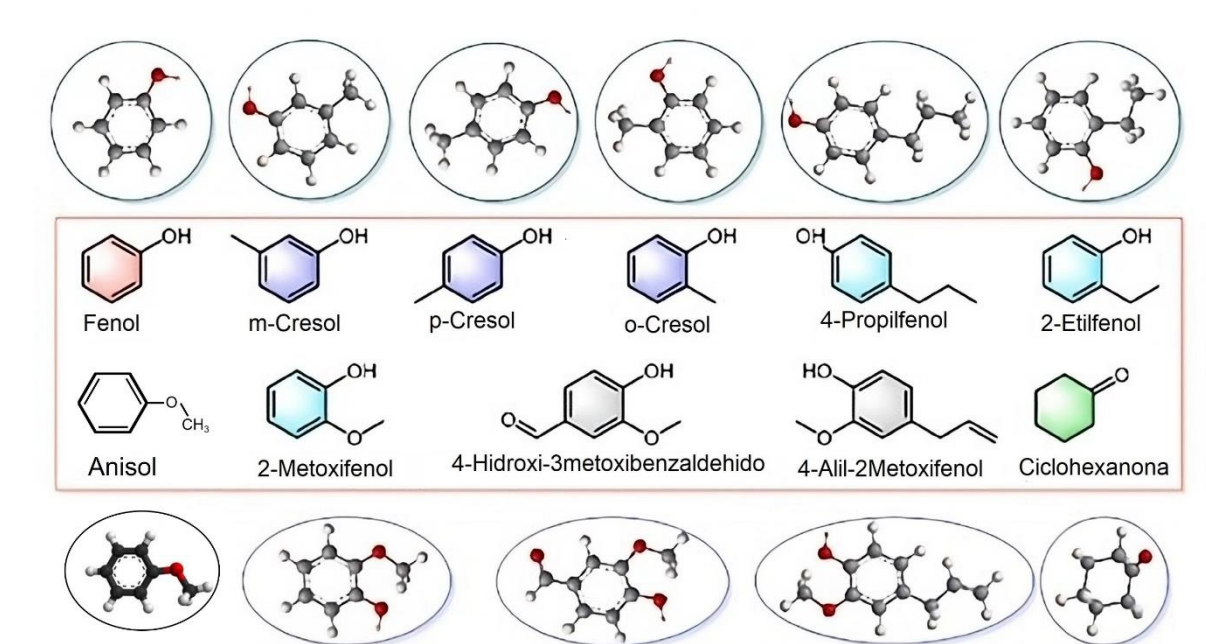


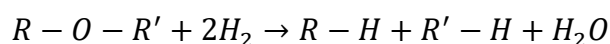
Figura 9. Molécula de compuestos oxigenados presentes en biocombustibles [86].

Además de ser un compuesto representativo del bioaceite obtenido en la pirólisis de la biomasa, el anisol tiene otras propiedades como:

- Similitud estructural: la estructura química del anisol comparte características comunes con muchos derivados de la lignina, particularmente la presencia de oxígeno (grupos hidroxilo).
- Poder predictivo: los estudios que involucran al anisol pueden proporcionar información acerca de los mecanismos fundamentales de proceso de HDO y los comportamientos catalíticos, que pueden extenderse a la aplicación en compuestos más complejos. Estos estudios permiten comprender como reacciona el anisol y sus vías de transformación con el objetivo de optimizar las reacciones de HDO.
- Facilidad de manejo: el anisol es relativamente fácil de manipular y trabajar en un laboratorio, lo que lo convierte en una opción práctica para las investigaciones experimentales. Está fácilmente disponible y es menos complejo que la lignina o sus derivados.
- Resultados cuantificables: el anisol permite mediciones precisas y cuantificables de la cinética de reacción, distribución de productos y actividad catalítica, lo que lo convierte en un compuesto adecuado para estudios fundamentales.

- Reproducibilidad: el uso de anisol como compuesto modelo garantiza que los experimentos puedan reproducirse fácilmente entre distintos grupos de investigación, lo que contribuye a la acumulación de conocimientos en el campo.
- Costo y seguridad: el anisol es rentable y plantea menos problemas de seguridad en comparación con otros derivados de la lignina que podrían ser más peligrosos de manipular.

En el proceso de HDO, la eliminación de oxígeno se realiza a partir de la saturación de enlaces dobles C=O, la ruptura de enlaces sencillos C-O y la formación de enlaces C-H. A continuación, se muestra la reacción global para el proceso de HDO. Sin embargo, a lo largo del proceso se pueden llevar a cabo otras reacciones como hidrogenación de aromáticos, isomerización, entre otras.



### 3.6.2. Catalizadores empleados en HDO

La selección del catalizador depende de varios factores, que incluyen las condiciones específicas de la reacción, los productos deseados y las consideraciones económicas relacionadas con el costo y la disponibilidad del catalizador. Por lo general, los investigadores exploran una variedad de catalizadores al inicio de sus investigaciones con el objetivo de optimizar el proceso de HDO, buscando lograr una alta conversión, selectividad y estabilidad, al tiempo que minimizan la formación de subproductos no deseados.

Al principio de las investigaciones del proceso de HDO, se consideró el uso de catalizadores tradicionales de hidrodesulfuración (HDS) como los catalizadores sulfurados CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se emplean comúnmente en la refinación del petróleo. Sin embargo, estos catalizadores presentan algunas desventajas, como la posible contaminación de los productos con azufre, una rápida desactivación debido a la formación de coque, o la desactivación del catalizador inducida por la presencia de agua [87-89]. Debido a estas razones, se han desarrollado diversos sistemas catalíticos alternativos.

- Catalizadores soportados: los catalizadores suelen estar soportados sobre materiales de alta superficie, como sílice (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o zeolitas. Estos soportes pueden

mejorar la dispersión de especies metálicas activas y proporcionan una plataforma estable para reacciones catalíticas. Un estudio que demuestra el impacto del soporte en un catalizador en el proceso de hidrogenación (HDO) y su influencia en la obtención de productos en la reacción es la investigación titulada "Efecto del soporte en la hidrogenación del anisol por catalizadores de rutenio," llevada a cabo por el equipo de trabajo de P. Szczyglewska. En este trabajo, se llevaron a cabo síntesis de catalizadores de nanopartículas de rutenio utilizando distintos materiales mesoporosos ordenados de sílice (SBA-15, SBA-16 y MCM-41) como soporte. Estos catalizadores se sometieron a evaluaciones en la reacción de hidrogenación de anisol, la cual se realizó a temperaturas entre 90 y 130 °C bajo una presión de hidrógeno de 6 MPa. El estudio se centró en investigar el efecto de dos variables principales: (i) la temperatura y (ii) el tipo de soporte utilizado. Como resultado de emplear distintos soportes, se observaron variaciones en los productos generados durante las reacciones. En el caso del catalizador MCM-41/Ru, el producto principal fue tolueno, mientras que para los catalizadores SBA-15/Ru y SBA-16/Ru, el producto predominante fue metoxiciclohexano [90].

Otro efecto de la elección del soporte es expuesto en la investigación titulada: "Hidrogenación de anisol como compuesto modelo de bioaceite sobre catalizadores soportados de Ni y Co: efecto del metal y las propiedades del soporte," realizada por el grupo de investigación dirigido por Thangaraju M. Sankaranarayanan. En esta investigación, se abordan los resultados obtenidos en el proceso de hidrogenación (HDO) de anisol utilizando catalizadores de hidrotreatmento no convencionales que contienen Ni y Co metálicos, los cuales se depositaron en soportes micro-mesoporosos con diferentes características ácidas. Se utilizaron tres tipos de soportes con propiedades texturales y ácidas distintas: ZSM-5, SBA-15 y Al-SBA-15. Las evaluaciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable de alta presión, manteniendo una temperatura de 220 °C y una carga de hidrógeno de 50 bares. El estudio revela que la interacción de las especies metálicas (Ni o Co) con los diferentes soportes, así como su grado de dispersión, se ve significativamente influenciada por la naturaleza del soporte y la presencia de aluminio. Se identifica un efecto sinérgico entre los sitios

ácidos presentes en los soportes y las fases activas metálicas, lo cual promueve y potencia la hidrogenación del anisol. En particular, en el caso de los soportes con propiedades ácidas, los catalizadores de Ni (Ni/Al-SBA-15 y Ni/h-ZSM-5) exhiben una mayor conversión del anisol en comparación con los catalizadores que contienen Co. Esto se atribuye a la fuerte interacción que se establece con los soportes ácidos, lo cual dificulta la reducción total del Co, siendo esta la razón probable de su menor actividad [91].

- Catalizadores metálicos: este tipo de catalizadores suelen estar basados en metales como platino (Pt), paladio (Pd), níquel (Ni), rutenio (Ru), etc. Los metales nobles soportados muestran una gran actividad en el proceso de hidrogenación e hidrogenólisis, además de requerir condiciones de reacción menos severas, temperaturas o presiones más bajas que los catalizadores de hidrotreamiento convencionales [87, 92-96]. Un ejemplo de estudio se encuentra en la investigación llevada a cabo por Danni Gao y sus colaboradores, titulada 'Conversión de Guayacol en Catalizadores de Metales Nobles: Estudios de Desactivación y Rendimiento'. En este trabajo, se evaluaron cuatro catalizadores de metales nobles, platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh) y rutenio (Ru) soportados en carbón activado en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, midiendo su rendimiento en la hidrogenación (HDO) del guayacol. Como conclusión principal, se determinó que el platino (Pt) muestra una mayor actividad desoxigenante y una menor desactivación después de 5 horas de reacción. Los resultados de las caracterizaciones sugieren que la causa más probable de la desactivación de los catalizadores es la deposición de compuestos poliaromáticos, en particular, los compuestos con anillos condensados [97].

Otro estudio relacionado con catalizadores de metales nobles es la investigación realizada por P. Szczyglewska y su equipo, titulada "Catalizadores Metálicos Mesoporosos Soportados en Sílice Ordenada para la Hidrogenación de Derivados de Anisol". Este estudio se enfocó en un análisis exhaustivo del rendimiento catalítico de catalizadores de Pd (paladio) y Pt (platino), con concentraciones del 1% o 3% en peso con relación al soporte, los cuales estaban soportados en SBA-16. La investigación se centró en la hidrogenación (HDO) de compuestos químicos generados en el proce-

samiento de biomasa, como el anisol, el 4-metilanisol y el 1,3-dimetoxibenceno. La reacción de HDO se llevó a cabo en un reactor de alta presión durante 4 horas, a temperaturas de 90 a 130 °C y una presión de hidrógeno de 25-60 bar. Como conclusión, se observó que el rendimiento catalítico variaba significativamente entre los catalizadores modificados con Pd y Pt, siendo el catalizador con Pd el que alcanzó una conversión cercana al 100% de las moléculas modelo. En contraste, los catalizadores de Pt mostraron una mayor selectividad hacia los compuestos que carecían de átomos de oxígeno en sus estructuras [98].

Sin embargo, el uso de metales nobles involucra desventajas como un costo elevado y dada su elevada actividad de hidrogenación de anillos aromáticos, consumen grandes cantidades de H<sub>2</sub>. Se ha investigado el proceso de HDO mediante catalizadores de metales de transición soportados como Ni [99-105], Fe [106-107] y Mo [108-111]. Estos metales soportados en materiales como la alumina o sílice, facilitan las reacciones de desoxigenación al promover la hidrogenación y la ruptura de enlaces que contienen oxígeno. Una investigación sobre el uso de níquel (Ni) en el proceso de hidrodeshidrogenación (HDO) se titula 'Hidrodeshidrogenación catalítica de anisol como compuesto modelo de lignina sobre catalizadores de níquel soportados'. Este estudio fue llevado a cabo por el grupo de investigación liderado por Shaohua Jin. El propósito de esta investigación fue la síntesis de varios catalizadores de Ni con una concentración del 10% en peso, los cuales se soportaron en diferentes materiales, como carbón activado, SBA-15, SiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El objetivo principal era analizar la capacidad de estos catalizadores para eliminar el grupo metoxi (-OCH<sub>3</sub>) del anisol. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor tipo Batch, con temperaturas de operación en el rango de 180 a 220 °C y diversas presiones de hidrógeno (0.5-3.0 MPa). En estas condiciones de operación, se observó que la hidrogenación de los anillos aromáticos, catalizada por el níquel, ocurrió más rápidamente en comparación con los pasos de desmetilación y desoxigenación presentes en el proceso de HDO. Entre los catalizadores evaluados, el que estaba soportado en SiO<sub>2</sub> demostró la mayor actividad y selectividad hacia la producción de productos desoxigenados, alcanzando niveles superiores al 95%. Las diferencias en la eficiencia dentro del proceso de HDO entre los distintos catalizadores se atribuyeron no solo a las variaciones en la dispersión de la fase activa, sino también a la presencia de



sitios ácidos en el catalizador, estos sitios ácidos pueden contribuir a la ruptura de los enlaces C-O. Además, esta investigación demostró que la actividad en la eliminación de oxígeno depende en gran medida de la temperatura de reacción y que la conversión de anisol favorece la producción de aromáticos libres de oxígeno a través de la ruta de desmetoxilación directa, incluso a presiones iniciales de hidrógeno relativamente bajas [112].

En otra investigación titulada 'El papel de los sitios de Ni ubicados en los mesoporos en la selectividad de la hidroxigenación del anisol', realizada por Penghui Yan y sus colaboradores, desarrolló y aplicó un catalizador de Ni altamente disperso con un mayor número de sitios de Ni distribuidos selectivamente en los mesoporos de la zeolita HBEA en el proceso de hidroxigenación del anisol. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo con una alta velocidad espacial de WHSV ( $2.8 \text{ min}^{-1}$ ). El catalizador sintetizado (Ni/BEA-OR-PH) demostró una tasa de formación de ciclohexano superior en comparación con los catalizadores preparados utilizando métodos como la impregnación incipiente húmeda (Ni/BEA-IWI) y la deposición-precipitación (Ni/BEA-DP). Esta mayor producción de ciclohexano se atribuye a la mayor cantidad de sitios activos accesibles en los mesoporos. Mientras que los catalizadores Ni/BEA-DP y Ni/BEA-OR-PH mostraron una alta dispersión, una mayor concentración de especies de Ni se ubicó en los microporos y se distribuyó como cationes compensadores de carga. Esto resultó en una baja concentración de especies de hidrógeno desorbidas a alta temperatura en la superficie de Ni, lo que facilita la actividad de hidrogenólisis pero limita la hidroxigenación de aromáticos [113].

- Catalizadores bimetálicos: la síntesis de catalizadores bimetálicos es una estrategia empleada para mejorar la eficiencia de los catalizadores convencionales, ya que la interacción entre distintos metales puede modificar las estructuras geométricas y electrónicas de la superficie del metal, lo que resulta en una mejor actividad y/o selectividad [87, 114-118]. Un ejemplo de investigación sobre catalizadores bimetálicos se presenta en el estudio realizado por Pichaikaran Sudhakar y Arumugam Pandurangan, titulado "Pt/Ni impregnado en húmedo sobre silicatos mesoporosos incorporados en Al: un catalizador altamente eficiente para la hidroxigenación del anisol". En esta investigación se

describe la conversión del anisol en benceno mediante el proceso de hidroxigenación en un reactor de lecho fijo en fase vapor. La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 370 y 420 °C con velocidades espaciales de 3.3 y 6.6 h<sup>-1</sup>, utilizando catalizadores mono y bimetálicos soportados en materiales tanto ácidos como no ácidos. El catalizador bimetálico ácido Pt/Ni/Al-SBA-15 (cargas Ni 7%, Pt 1% en peso) mostró una conversión máxima del anisol del 59%, con una selectividad del 37% hacia el benceno a presión atmosférica. Estos resultados se deben a la presencia de centros altamente ácidos y a la dispersión eficaz de las especies de Pt/Ni en el catalizador bimetálico, lo que mejora la conversión del anisol. El catalizador bimetálico ácido de Pt/Ni exhibió una mayor conversión del anisol en comparación con los catalizadores monometálicos de Pt o Ni y operó a través de la ruta de reacción que involucra desmetilación e hidrogenólisis [119].

Otro ejemplo relevante se encuentra en el trabajo titulado "Hidroxigenación de fenólicos sobre aleaciones uniformemente dispersas de Pt-Ni soportadas en nanohojas ZSM-5 autopilares", realizado por Longhui Guo y su equipo de investigación. En esta investigación, se llevaron a cabo la síntesis de catalizadores bimetálicos de Pt-Ni, que se soportaron en una zeolita ZSM-5 a través del proceso de impregnación en húmedo (Pt-Ni/SP). En la investigación se observó que el catalizador Pt-Ni/SP se caracteriza por una alta exposición de áreas superficiales, lo que mejoró significativamente la dispersión de la aleación de Pt-Ni en la superficie del soporte. Este resultado se logró mediante una secuencia de calcinación y reducción, lo que estableció una interacción metal-soporte sólida. El catalizador Pt-Ni/SP facilitó tanto la adsorción como la liberación de hidrógeno activo, lo que resultó en una mejora notable en la hidroxigenación (HDO) de fenólicos en comparación con los catalizadores monometálicos Ni/SP y Pt/SP. Además, la estructura jerárquica del catalizador promovió la adsorción de fenólicos. En la HDO de anisol y guayacol, el catalizador Pt-Ni/SP mostró tasas de conversión significativamente superiores en comparación con el catalizador bimetálico que utilizaba el soporte comercial ZSM-5 (Pt-Ni/CZ). Esto se logró a través de un proceso secuencial de hidrogenación y desoxigenación [120].

- Catalizadores ácidos: algunas reacciones pueden beneficiarse del uso de catalizadores ácidos como zeolitas o soportes con propiedades ácidas. Estos catalizadores pueden

facilitar la escisión de grupos funcionales que contienen oxígeno en el anisol. Una investigación que destaca la importancia de la acidez en el soporte es la investigación titulada: "Efecto de la interacción metal-soporte en la hidrogenación selectiva de anisol a aromáticos sobre catalizadores basados en níquel (Ni)", realizada por el equipo de investigación de Yongxing Yang. El propósito de este estudio fue crear una serie de catalizadores con un contenido del 20 % en peso de níquel (Ni), utilizando diferentes tipos de soportes, tales como SBA-15, Al-SBA-15,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbono microporoso, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>, el objetivo era investigar cómo las interacciones entre el metal y el soporte influyen en la selectividad del proceso de HDO de anisol hacia productos aromáticos. En la investigación se evaluaron los catalizadores, en un reactor de flujo continuo de alta presión. Las condiciones de reacción incluyeron una presión de hidrógeno de 3 bares, una presión relativamente baja en comparación con otros trabajos mencionados previamente, donde se emplearon decenas de bares. Además, se utilizaron temperaturas en el rango de 290-310 °C y dos velocidades espaciales diferentes, 20.4 y 81.6 h<sup>-1</sup>. La mayoría de los catalizadores demostraron una alta actividad a lo largo de la reacción, alcanzando niveles cercanos al 100 %. Las diferencias en la distribución de productos se atribuyen no solo a las variaciones en la dispersión de la fase activa, sino también a la influencia de las propiedades del soporte en la regulación de su reactividad. En particular, la acidez del soporte desempeña un papel fundamental, ya que los sitios ácidos fuertes pueden contribuir a la hidrogenólisis del anisol, mientras que los sitios metálicos promoverán una mayor hidrogenación de los compuestos intermedios para producir ciclohexano. Como resultado de esta investigación, se concluye que la producción selectiva de aromáticos a partir de la materia prima derivada de la biomasa en un esquema de biorrefinería puede fomentarse mediante la elección cuidadosa de las características de los catalizadores [101].

Otro estudio de investigación que resalta la importancia de los sitios ácidos en los catalizadores es el titulado "Sinergia metal-ácido: hidrogenación de anisol sobre Pt/Al-SBA-15", realizado por Atal Shivhare y su equipo de colaboradores. En esta investigación, se investigó la sinergia entre los sitios metálicos y ácidos en el proceso de HDO de anisol utilizando catalizadores tanto monofuncionales como bifuncionales. Como parte de las conclusiones de este estudio, se determinó que la hidrogenación del anillo

de anisol a metoxiciclohexano se produce principalmente en sitios metálicos y está influenciada por la estructura del catalizador, prefiriendo partículas de platino menores a 4 nm. Por otro lado, la formación de benceno y ciclohexano no se ve afectada por la estructura del catalizador. Además, la introducción de acidez en el soporte SBA-15 promueve la desmetiloxilación del intermediario metoxiciclohexano, lo que aumenta significativamente la selectividad hacia el ciclohexano, pasando del 15% al 92%. La optimización de la sinergia metal-ácido condujo a un aumento de 865 veces en la producción de ciclohexano por gramo de platino y una reducción de 28 veces en la cantidad de platino utilizado como fase activa. Como conclusión principal de esta investigación, se destaca que ajustar la sinergia metal-ácido ofrece una estrategia eficaz para controlar redes de reacción catalítica complejas y reducir el uso de metales preciosos en la producción de biocombustibles [121].

En el proceso de HDO de anisol, se han propuesto diversos mecanismos de reacción para describir las transformaciones químicas que ocurren a lo largo de esta importante reacción de desoxigenación. Estos mecanismos varían en complejidad y se seleccionan en función de los productos observados durante la reacción o para explicar el comportamiento de los catalizadores en estudio. La comprensión de estos mecanismos es fundamental para optimizar la producción de compuestos valiosos a partir de materiales lignocelulósicos y avanzar en la búsqueda de soluciones sostenibles en el ámbito de la energía y la química verde. A continuación, exploraremos algunos de los esquemas reaccionantes o conjuntos de reacciones más relevantes en la HDO de anisol.

Una propuesta para un sistema catalizado con fase activa de metales reducidos se puede describir con un mecanismo de dos etapas elementales, donde inicialmente la molécula modelo se hidrogena y después se deoxigena [122]. En la [Figura 10](#) se muestra un esquema reaccionante propuesto para la molécula de anisol. En este esquema se observa la adsorción de la molécula oxigenada y del hidrógeno en la superficie del catalizador, posteriormente la molécula reacciona con el hidrógeno adsorbido en la fase activa, para finalizar la molécula desoxigenada es desorbida al medio [123,124].

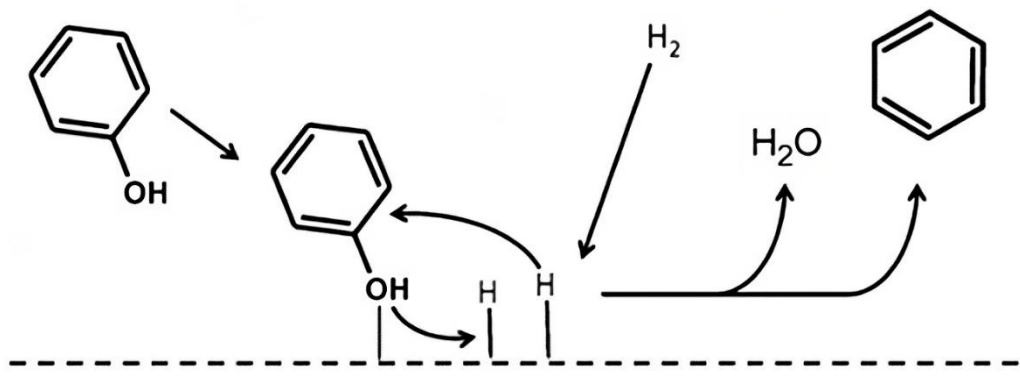


Figura 10. Esquema reaccionante para catalizadores metálicos reducidos [123].

En la [Figura 11](#) se presenta un conjunto de reacciones más complejo, el cual se desprende de la investigación titulada "Catalizador de níquel soportado en ZSM mesoporoso jerárquico para la hidrodeshidrogenación catalítica de anisol a ciclohexano", realizada por el equipo de Wenlin Li. Este conjunto de reacciones se ha establecido a partir de los productos observados durante la evaluación catalítica de diversos catalizadores y consta de dos rutas con distintos pasos intermedios. La primera ruta es la desoxigenación directa (1), donde se logra la ruptura del enlace C-O de forma directa, conservando la estructura aromática, y luego continúa con la hidrogenación (2) del benceno para formar ciclohexano. Por otro lado, la segunda ruta comienza con la hidrogenación del anillo aromático (3), seguida de una desalquilación (4) como paso intermedio, y finaliza con la deshidratación (5) del ciclohexanol para obtener ciclohexano. Ambas rutas implican la saturación del anillo aromático y la ruptura del enlace C-O mediante deshidratación. Para observar con mayor claridad este conjunto de reacciones, se realizó la reacción a temperaturas más bajas, lo que llevó a la conclusión de que la ruta principal en esta investigación es la desoxigenación directa del anisol a benceno, seguida de la hidrogenación para formar ciclohexano. Al final de las evaluaciones catalíticas, no se observaron productos como benceno, lo que sugiere que el níquel posee una excelente capacidad para hidrogenar anillos aromáticos; además el autor hace referencia a otros trabajos de su equipo de investigación donde determinó que la acidez juega un papel importante en el paso de desoxigenación, que podría mejorarse en gran medida con sitios ácidos accesibles facilitados por los mesoporos [125].

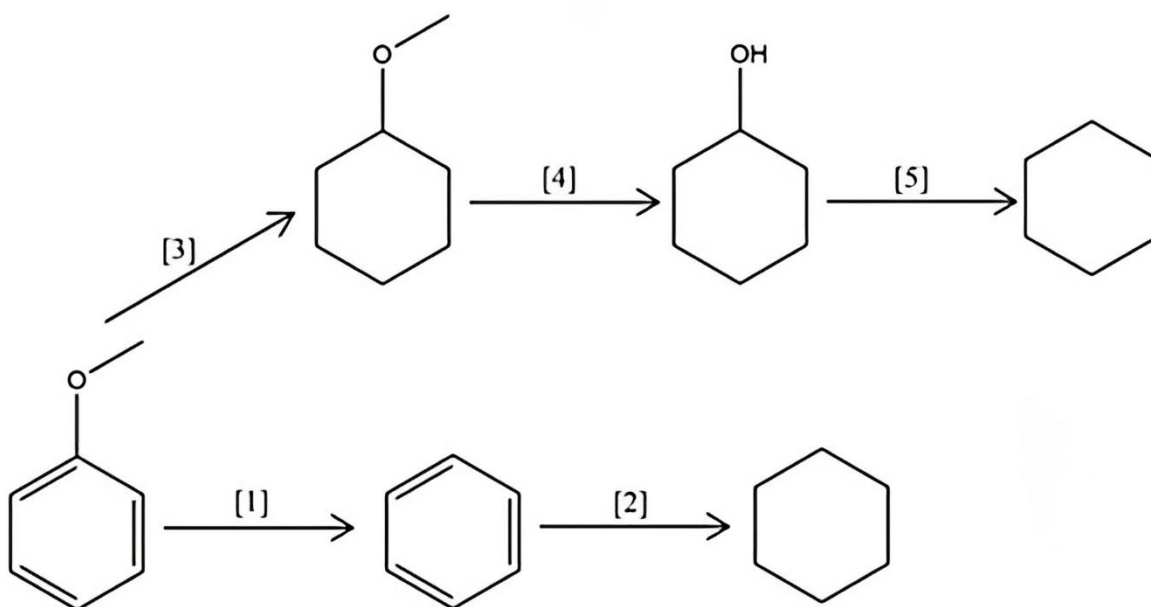


Figura 11. Conjunto de reacciones de HDO de anisol, catalizador ZSM-5 [125].

Otro ejemplo es el conjunto de reacciones representado en la [Figura 12](#), propuesto en la investigación titulada "Pt/Ni impregnado en húmedo sobre silicatos mesoporosos incorporados en Al: un catalizador altamente eficiente para la hidroxigenación del anisol". En este conjunto de reacciones, se esbozan cuatro rutas de conversión del anisol, de acuerdo con los productos observados durante el análisis mediante cromatografía de gases. En la ruta (a), se observa la formación de fenol como producto intermedio, originado por la escisión del enlace metoxi C-O, seguido de la eliminación del CH<sub>4</sub> y, finalmente, la hidrogenólisis (c) del enlace fenólico C-O, lo que resulta en la formación de benceno. La ruta (b) implica la transmetilación, donde el metilfenol se identifica como producto intermedio, que después de la hidrogenólisis (c) del enlace fenólico C-O da como resultado la producción de tolueno. En la ruta (d), se representa la desoxigenación directa del anillo aromático, generando benceno como producto. Durante las evaluaciones catalíticas, no se detectaron compuestos hidrogenados después del benceno. Como observación relevante, se destaca que la presencia de sitios ácidos en los catalizadores puede favorecer la ruta de transmetilación. Esto se evidencia en la evaluación catalítica del catalizador Pt/Ni/Al-SBA-15, donde se observó la formación del producto transmetilado, es decir, tolueno. Sin embargo, se identificó que la ruta (a) es la predominante para todos los catalizadores en cuestión en esta investigación [119].

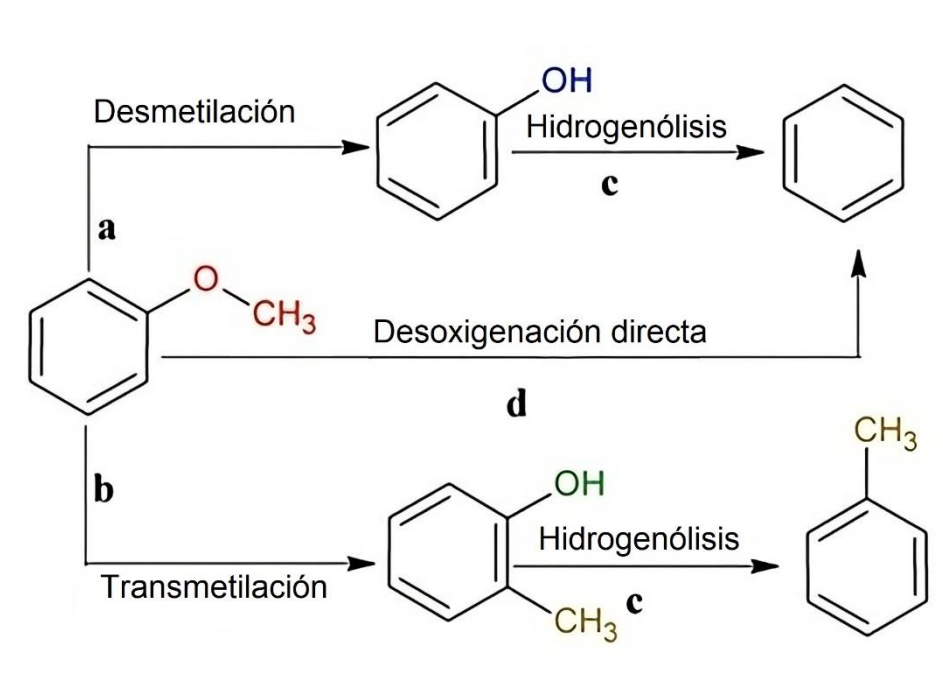


Figura 12. Conjunto de reacciones de HDO de anisol, catalizador Pt/Ni/Al-SBA-15 [119].

En una investigación previa realizada por nuestro equipo, se propuso un conjunto de reacciones diferente para la hidredesoxigenación del anisol en un estudio titulado "Catalizadores mesoporosos Ni/Al-MCM-41 para la hidrogenación selectiva y altamente activa de anisol a ciclohexano". Durante las evaluaciones catalíticas de esta investigación, se observó la presencia de tres posibles intermediarios en la reacción: ciclohexil metil éter, ciclohexanol y benceno. La concentración inicial de estos compuestos fue máxima, lo que indicaba que se estaban llevando a cabo tres reacciones paralelas. A medida que avanzaba el tiempo, la presencia de estos compuestos disminuyó. Este fenómeno se representa en el conjunto de reacciones de la [Figura 13](#), que muestra tres posibles rutas. En la primera, el anisol se convierte en fenol a través de la desmetilación e hidrogenación, posteriormente el anillo aromático del fenol se hidrogena para formar ciclohexanol, el cual se deshidrata para producir ciclohexano. En la segunda ruta, el anillo aromático del anisol se hidrogena para formar el intermediario ciclohexil metil éter, que luego se somete a una reacción de desmetoxilación, resultando en la formación de ciclohexano. La tercera ruta implica la desmetoxilación directa del anisol para producir benceno a través de la hidrogenólisis del enlace  $C_{\text{aromático}}-O$ , seguido de la hidrogenación del benceno para obtener ciclohexano. Además, en las evaluaciones catalíticas de esta investigación, se detectaron algunos subproductos, como metilciclohexano, metilciclopentano, ciclopentano

y dicitclohexano. Como observaciones finales del trabajo se tuvieron que el uso de catalizadores con Al para incorporar una funcionalidad ácida al catalizador principal tuvo un efecto significativo en la selectividad de los productos. Esto aceleró los pasos del conjunto de reacciones relacionados con la hidrogenólisis de los enlaces C-O, que incluyen la desmetilación, la deshidratación y la desmetoxilación, y que en última instancia conducen a la producción de ciclohexano [126].

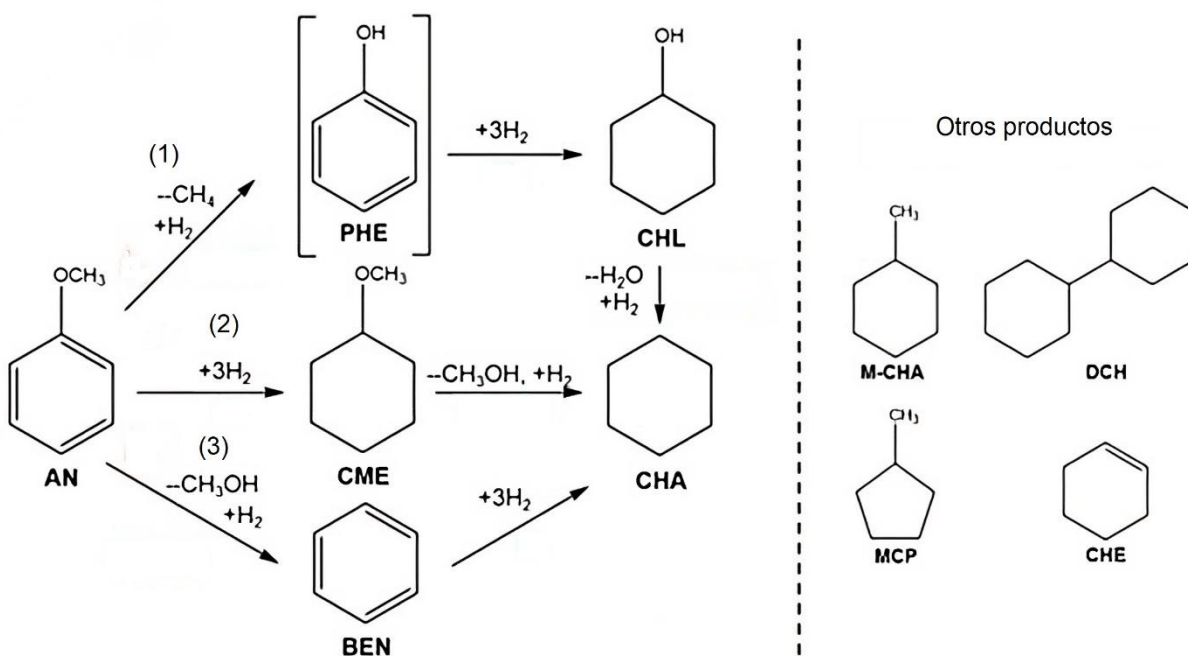


Figura 13. Conjunto de reacciones propuesto para la reacción de HDO en catalizadores reducidos Ni/Al-MCM-41. PHE, Fenol; AN, Anisol; BEN, Benceno; CHA, Ciclohexano; CHE, Ciclohexeno; CHL, Ciclohexanol; CME, Ciclohexil metil éter; DCH, Dicitclohexilo; MCHA, Metilciclohexano; MCP, Metilciclopentano [126].

### 3.7. Soportes para catalizadores de HDO

Como se ha expuesto en los capítulos anteriores, en los catalizadores heterogéneos empleados en el proceso de hidrodeshidrogenación, se pueden encontrar distintos tipos de bifuncionalidad que contribuyen a la mejora de selectividad y actividad catalítica en la conversión de compuestos oxigenados. Algunos tipos de bifuncionalidad incluyen:

- Ácido-base: La presencia de sitios ácidos y básicos en el catalizador pueden promover reacciones de deshidratación, desmetilación y desoxigenación. Los sitios ácidos pueden favorecer la deshidratación de alcoholes y fenoles, mientras que los sitios básicos pueden ayudar a la eliminación de grupos ácidos, como los metoxilos (-OCH<sub>3</sub>).



- Metal-ácido: La combinación de sitios metálicos y ácidos en un catalizador permite una variedad de reacciones, como la hidrogenación y la hidrogenólisis (a cargo de los sitios metálicos) junto con la deshidratación o la desmetilación (facilitada por los sitios ácidos).
- Soporte-metal: El soporte en que se deposita el metal catalítico puede proporcionar sitios ácidos o básicos que interactúan con los reactivos. Por ejemplo, un soporte de zeolita puede contribuir con la acidez necesaria para promover ciertas reacciones.
- Metal-metal: La combinación de dos metales diferentes en un catalizador puede conducir a una bifuncionalidad eficaz. Cada metal puede catalizar diferentes reacciones y promover la formación de intermediarios que se hidrogenarán o desoxigenarán de manera más eficiente.

En el presente trabajo se estudió la bifuncionalidad del catalizador mediante el uso de soportes ácidos y añadiendo fases de metales nobles, en este caso platino (Pt) que como se vio en el capítulo anterior promueve las reacciones de hidrogenación en el proceso de HDO.

La función de los sitios ácidos en el proceso de hidrodeseoxigenación (HDO) es desempeñar un papel esencial como sitios de adsorción y activación para el oxígeno presente en los compuestos que contienen grupos funcionales oxigenados, como los grupos hidroxilo (-OH) y metoxilo (-OCH<sub>3</sub>). En el proceso de HDO, estos compuestos oxigenados se adsorben en los sitios ácidos del catalizador, lo que facilita la activación de los enlaces C-O presentes en dichos compuestos. Posteriormente, estos enlaces C-O son escindidos mediante reacciones de deshidratación, desmetilación y desoxigenación. Estas reacciones conducen a la eliminación del oxígeno de las moléculas, lo que resulta en la formación de hidrocarburos más ligeros y menos oxigenados. Es importante destacar que la presencia de sitios metálicos en el catalizador es igualmente crucial, ya que permiten la hidrogenación de los intermediarios formados durante la desoxigenación. Las especies de hidrógeno adsorbidas en los sitios metálicos catalizan la hidrogenólisis de los enlaces C-O rotos, contribuyendo así a la desoxigenación completa de los compuestos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la acidez del catalizador debe ser cuidadosamente regulada. Un exceso de acidez puede dar lugar a reacciones secundarias no deseadas, como la condensación de intermediarios, lo que conduce a la formación de especies carbonosas o coque. La acumulación de coque en el catalizador puede desactivarlo al obstruir los sitios activos y reducir su eficiencia en la HDO. En la búsqueda de catalizadores

eficaces para la HDO, se han investigado una variedad de materiales de soporte como las zeolitas y otros soportes como C, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>, que presentan la bifuncionalidad necesaria para la activación y desoxigenación de los compuestos. La optimización de la acidez y la selectividad de los sitios ácidos es un aspecto crucial en la ingeniería de catalizadores para la HDO, con el objetivo de maximizar la conversión de compuestos oxigenados a hidrocarburos desoxigenados, minimizando la formación de subproductos indeseados [127].

El soporte, en este caso tiene dos funciones: por un lado, debe garantizar la dispersión de la fase activa y por otro, proporcionar sitios ácidos. Se han estudiado distintos soportes en las reacciones de HDO.

El primer soporte estudiado fue la  $\gamma$ -alúmina, soporte tradicional de hidrotratamiento, principalmente debido a su gran área superficial, alta estabilidad térmica, facilidad de modificar la estructura y su bajo costo. Sin embargo, su fuerte acidez favorece la formación de coque, conllevando a la desactivación del catalizador. [128-131]. Se ha empleado otros soportes como carbón activado, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zeolitas y materiales mesoporosos. Estos últimos presentan mejores resultados debido a su alta área superficial y acidez moderada o neutra, para mejorar la dispersión de la fase activa y evitar la desactivación del catalizador por formación de coque en sitios ácidos fuertes [132-136].

De todos los soportes mencionados, el SBA-15 ha destacado por sus excelentes propiedades, ya que a diferencia de otros soportes mesoporosos, se puede sintetizar en grandes cantidades con un buen rendimiento. Además, su estructura fisicoquímica permite una alta dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte. Entre otras ventajas, el SBA-15 destaca por sus superficies que oscilan entre 600 y 1000 m<sup>2</sup>/g, presentando una estructura con poros hexagonales interconectados mediante la microporosidad [37,38]. Su tamaño de poro sintonizable y la posibilidad de funcionalización mediante la incorporación estratégica de alumina y zirconia al soporte no solo amplían las capacidades funcionales, sino que también han demostrado favorecer significativamente la activación de compuestos oxigenados en la superficie del soporte. La presencia de estos heteroátomos, como el Al y Zr, mediante la modificación estructural con alumina y zirconia, aporta propiedades catalíticas adicionales al SBA-15 [137-139].

Un ejemplo de una investigación que aborda el uso de soporte SBA-15 modificado es la investigación titulada “Hidrodesoxigenación de guayacol sobre catalizadores de Pt/Al-SBA-15”. En esta investigación se varió la cantidad de Al depositado en el soporte con diferentes relaciones molares Si/Al (20, 40 y 80) y se comparó su comportamiento con el catalizador Pt/HZSM-5, el producto final a obtener de la investigación fue el ciclohexano. El catalizador Pt/Al-SBA-15 (20) exhibió la mayor conversión de guayacol y rendimiento de ciclohexano mientras que el catalizador Pt/HZSM-5 obtuvo la actividad catalítica más baja. La poca actividad catalítica de la muestra Pt/HZSM-5 se atribuyó a su tamaño de poro pequeño, lo que dificulta la difusión de las moléculas de guayacol hacia los poros que contienen los sitios activos. La actividad catalítica de Pt/Al-SBA-15 aumentó cuando la cantidad de sitios ácidos aumenta por mayor presencia de Al. Los resultados de esta investigación indican que el tamaño de los poros y la cantidad de sitios ácidos juegan papeles importantes en la conversión de guayacol a ciclohexano mediante el proceso de HDO [140].

### **3.8. Preparación de catalizadores**

El propósito fundamental en el diseño de catalizadores es identificar las características y propiedades óptimas para un proceso químico dado. Estas propiedades, que pueden ser tanto físicas como químicas, incluyen la actividad, selectividad y estabilidad (tanto térmica como mecánica) del catalizador. Estas cualidades están intrínsecamente vinculadas al método de preparación y a la composición del propio catalizador. En los últimos años, se ha llevado a cabo una serie de investigaciones con el fin de comprender a fondo los fenómenos asociados con la preparación de catalizadores y su influencia en el comportamiento catalítico.

El propósito subyacente en los diferentes métodos de preparación de catalizadores con metales soportados es la capacidad de distribuir la fase activa de manera uniforme en la superficie del soporte. Existen varios procedimientos para llevar a cabo la preparación de catalizadores, tales como la impregnación (o coimpregnación) incipiente húmeda, el método de doble disolvente, la precipitación (o coprecipitación), y la deposición-precipitación, entre otros. En este estudio particular, se optó por emplear el método de impregnación y el de coimpregnación incipiente húmeda.

Estos métodos implican el uso de precursores metálicos que, en su mayoría, no presentan una interacción fuerte con el soporte. El proceso se compone de las siguientes etapas [36]:

1. Preparación del soporte poroso: El soporte se somete a un tratamiento térmico con el objetivo de limpiar su superficie, sin que esto afecte las propiedades fisicoquímicas del soporte en sí.
2. Determinación del volumen de impregnación: Se establece la cantidad específica de soporte que se impregnará.
3. Preparación de la solución de impregnación o coimpregnación.
4. El soporte tratado se pone en contacto con una solución acuosa que contiene una sal precursora del metal a impregnar. La impregnación (o coimpregnación) incipiente húmeda se produce cuando el soporte ha adsorbido toda la solución de la sal precursora.
5. El soporte impregnado se somete a un proceso de secado utilizando métodos convencionales.
6. Descomposición: En la mayoría de los catalizadores, la sal impregnada requiere un tratamiento térmico adicional para convertirse en el óxido correspondiente.
7. Finalmente, el catalizador preparado se activa y estabiliza mediante procedimientos específicos.

## 4. Metodología

En este apartado se describe la síntesis de los soportes SBA-15 y SBAZr; de igual forma se detalla la preparación de los catalizadores, monometálico de níquel (Ni) y bimetálico de níquel-platino (NiPt). Además, se abordan las distintas técnicas empleadas para la caracterización de los soportes y catalizadores, la activación de los catalizadores y la evaluación catalítica en la reacción de hidrodesoxigenación de anisol.

### 4.1. Síntesis de soportes y catalizadores

#### 4.1.1. Síntesis del soporte SBA-15

Se sintetizó el soporte mesoporoso SBA-15 mediante el método hidrotérmico descrito por Zhao *et al.*, [38] empleando los siguientes reactivos: ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como fuente de sílice y el copolímero de tres bloques Pluronic P123, PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>, como la plantilla de cristal líquido. También se utilizó el ácido clorhídrico (HCl) para ajustar el pH de la disolución.

El procedimiento de síntesis fue el siguiente: 4.0 g del copolímero P123 se pusieron en 30 mL de agua desionizada, esta mezcla se mantuvo con agitación durante 30 minutos, posteriormente se adicionaron 120 mL de ácido clorhídrico 2M en fracciones de 30 mL cada 10 minutos manteniendo la agitación, la mezcla permaneció con agitación durante 2 horas hasta la completa disolución del copolímero. A continuación, la temperatura de la mezcla se fijó en 35 °C y se adicionó gota a gota el ortosilicato de tetraetilo, la temperatura y agitación se mantuvieron por 20 horas. Terminadas las 20 horas, la mezcla obtenida se dejó madurar en una autoclave a 100 °C por 24 horas. El sólido obtenido se filtró al vacío, adicionalmente, se realizaron lavados con 400 mL de agua desionizada y 100 mL de etanol. Finalmente, el soporte se calcinó en atmósfera de aire a 550 °C durante 6 horas en una mufla con una rampa de calentamiento de 0.8°C/min.

#### 4.1.2. Injertado de zirconia en soporte SBA-15 (SBAZr)

Para la preparación del soporte SBA-15 modificado con el óxido de zirconio (SBAZr) mediante injertado químico, se utilizó como precursor el propóxido de zirconio (IV) (Zr(OPr)<sub>4</sub>), el cual se disolvió en etanol. Con el objetivo de lograr un exceso de zirconio depositado en la superficie del soporte, se empleó un total de 12.53 g de precursor para 11 g de soporte SBA-15; por cada gramo de SBA-15, se utilizaron 200 mL de etanol. A esta disolución se le agregó el soporte

SBA-15 y se agitó de manera constante durante 2 horas. El proceso de filtrado, secado y calcinado se realizó de manera similar a la síntesis del soporte SBA-15. La nomenclatura utilizada en el presente trabajo para los soportes es:

- SBA-15 para el soporte de sílice.
- SBAZr para el soporte con  $ZrO_2$  injertado.

#### 4.1.3. Preparación de los catalizadores

En el presente trabajo se sintetizaron dos catalizadores, un catalizador monometálico de níquel (5% en peso) y un catalizador bimetálico de níquel (5% en peso) - platino (0.5% en peso) mediante los métodos de impregnación y coimpregnación incipiente húmeda, respectivamente, soportados en SBAZr. Para realizar la incorporación de los metales inicialmente se determinó el volumen de impregnación del soporte, el cual es el volumen mínimo necesario para llenar los poros de un gramo del soporte.

Para determinar el volumen de impregnación, se adicionó agua desionizada gota a gota sobre el soporte realizando una mezcla mecánica continua hasta observar un cambio en el aspecto del soporte. Este cambio es causado por que los poros del soporte se llenan de agua hasta quedar saturados. El volumen de impregnación para el soporte SBAZr fue de 1.9 mL/g.

Con el volumen de impregnación se determinaron las cantidades necesarias de los precursores para obtener las cargas teóricas, los cálculos se reportan en el Anexo 1. Como precursor de níquel se empleó nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y como precursor de platino se empleó nitrato de tetraamín platino ( $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ). Se disolvió la cantidad de precursor correspondiente a cada catalizador en agua desionizada con agitación constante (se prepararon 5 mL de cada disolución de impregnación). Posteriormente el soporte se impregnó con la disolución preparada adicionando el volumen de impregnación, realizando el mezclado mecánico constante y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas. Pasado este tiempo, el catalizador se secó a 100 °C durante 12 horas y se calcinó a 500 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. A continuación, se muestra la nomenclatura de los catalizadores empleada en el presente trabajo y una fotografía de los catalizadores sintetizados (Figura 14):

- Ni5/SBAZr para el catalizador monometálico de níquel (5% en peso).

- Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr para el catalizador bimetálico de níquel (5% en peso) - platino (0.5% en peso).

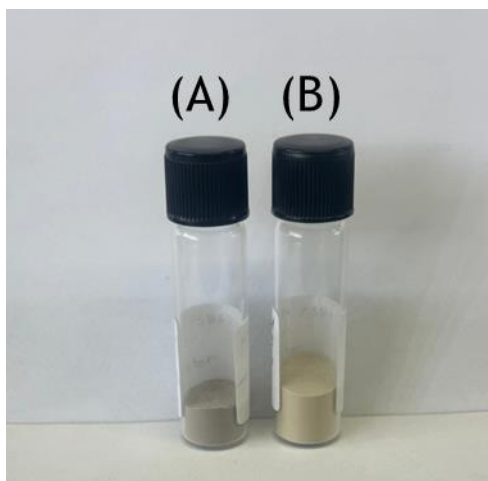


Figura 14. Catalizadores (A) Ni<sub>5</sub>/SBAZr, (B) Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr.

## 4.2. Métodos de caracterización empleados

### 4.2.1. Fisisorción de nitrógeno

En los procesos de catálisis heterogénea las reacciones se llevan a cabo en la superficie del catalizador, razón por la cual, una de las propiedades más importantes de los catalizadores heterogéneos es el área superficial. En la catálisis heterogénea generalmente se emplean sólidos porosos de área superficial grande debido a que ayudan a mejorar la dispersión de la fase activa, provocando un incremento en la actividad. Los poros de los distintos materiales empleados se clasifican de acuerdo con su tamaño [141]:

- Microporos, tamaños menores a 2 nm.
- Mesoporos, tamaños entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, tamaño mayor a 50 nm.

Los poros pueden tener distintas formas (regulares o irregulares). En la [Figura 15](#) se muestran las formas más comunes que se emplean para representar los poros: rendijas (presentes en el carbón activado y arcillas), cilíndricas (observadas en materiales como la alúmina y magnesia) y huecos entre esferas sólidas interconectadas (como la sílice y sólidos obtenidos de geles). Los primeros dos modelos suponen que cada poro tiene un tamaño uniforme, en cambio el tercer modelo asume un tamaño de poro no uniforme.

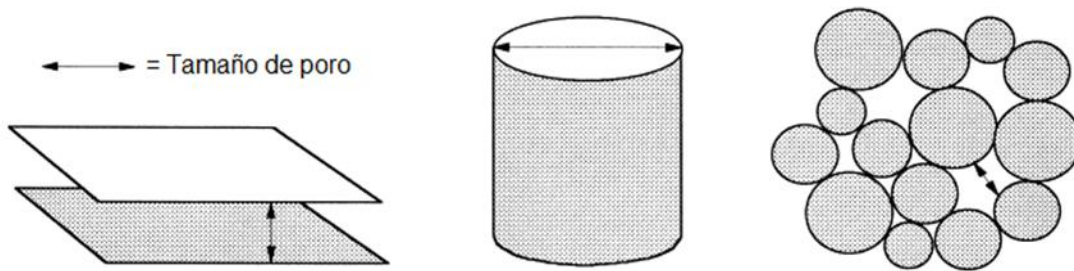


Figura 15. Modelo de poros [142].

Además de los modelos anteriores, en la [Figura 16](#) se muestra que los poros pueden tener forma de tintero o de embudo, pueden ser cerrados, ciegos o abiertos. Cada poro puede ser aislado o generalmente conectado a otros poros formando una red porosa.

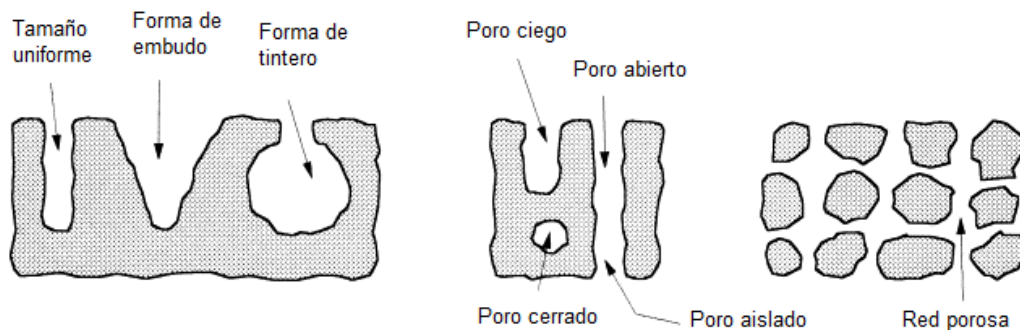


Figura 16. Tipos de poros [142].

La fisisorción de nitrógeno es la caracterización empleada para determinar las propiedades texturales de los materiales porosos. Las distintas propiedades texturales que se determinan utilizando este método son: el área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro (de adsorción y de desorción).

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

Las isothermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos de acuerdo con la IUPAC, como se muestra en la [Figura 17](#). Las principales características se mencionan a continuación:



- Tipo I: Se refiere a sólidos microporosos y a la adsorción química con la formación de la monocapa.
- Tipo II: El adsorbato cubre al adsorbente hasta la formación de la monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Este caso es característico para la adsorción física sobre materiales macroporosos o no porosos.
- Tipo III: Se presenta en pocos casos. Ocurre cuando el adsorbato y el adsorbente tienen poca afinidad.
- Tipo IV: Corresponde a materiales mesoporosos. Del mismo modo que la isoterma tipo II, la parte inicial se atribuye a la formación de la monocapa. Presenta un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar de nitrógeno líquido en mesoporos.
- Tipo V: De la misma forma se refiere a materiales mesoporosos presentando un ciclo de histéresis. Se da cuando el adsorbente y el adsorbato tienen poca afinidad.
- Tipo VI: Representa la adsorción en multicapas por etapas en una superficie no porosa uniforme, cada escalón representa una capa adsorbida.

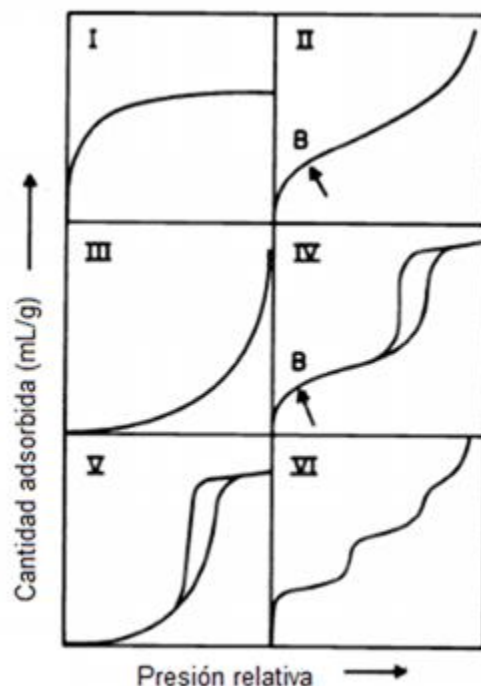


Figura 17. Clasificación de isothermas de acuerdo con la IUPAC [141].

Los sólidos mesoporos presentan un ciclo de histéresis, porque la desorción del adsorbato dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar en la adsorción. En la [Figura 18](#) se presenta la clasificación de la IUPAC para los distintos tipos de histéresis, a continuación, se describen las características:

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

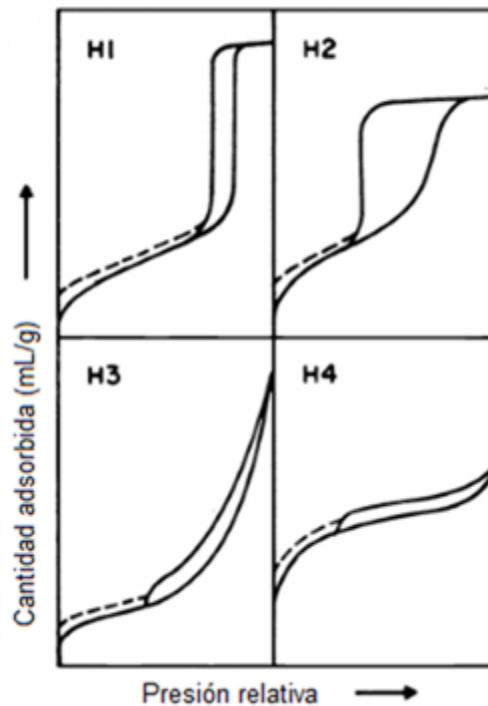


Figura 18. Tipos de histéresis de acuerdo con la IUPAC [141].

Las isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes y catalizadores se obtuvieron en un analizador automático Micromeritics ASAP 2020 a temperatura de N<sub>2</sub> líquido (-197.5 °C).

Las muestras se desgasificaron a una temperatura de 270 °C durante 10 horas. El área superficial específica de cada muestra se determinó por el método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller ( $S_{\text{BET}}$ , Anexo 2) [143]. El volumen de poro ( $V_{\text{P}}$ ) fue determinado por la adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.99 y las distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron de las isotermas de adsorción y desorción mediante el método BJH, propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (Anexo 3) [144]. Los diámetros de los mesoporos  $D_{\text{pADS}}$  y  $D_{\text{pDES}}$  reportados en este trabajo fueron determinados como los tamaños correspondientes al máximo de las distribuciones de tamaño de poro para las isotermas de adsorción y desorción, respectivamente.

#### 4.2.2. Difracción de rayos X de polvos (XRD)

La difracción de rayos X de polvos es un método empleado para determinar la presencia de las fases cristalinas en sólidos. En este caso se utilizó para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores y calcular el tamaño de cristal.

Los difractogramas obtenidos en esta caracterización están formados por reflexiones (picos) concernientes a las distancias micrométricas entre familias de planos de átomos (distancias interplanares). La composición de la muestra es caracterizada e identificada a partir de los perfiles de difracción de rayos X característicos para cada compuesto (natural o sintético) [145]. Los materiales cristalinos se identifican de acuerdo con la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (*International Centre for Diffraction Data*, ICCD, 2010), la cual reporta los perfiles de difracción de polvos, distancias interplanares, intensidades relativas y los índices de Miller, entre otros datos, para las distintas fases cristalinas registradas y las condiciones del análisis utilizadas.

Para determinar distancias interplanares, esta técnica emplea la ley de Bragg, la cual se ilustra en la [Figura 19](#). Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una fracción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La fracción del haz que no es dispersada penetra a una segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada, y la fracción restante pasa a una tercera capa ([Figura 19](#)), y así sucesivamente.

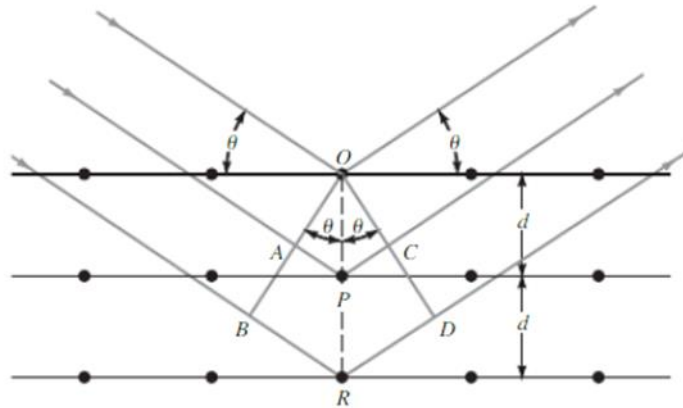


Figura 19. Ilustración de la Ley de Bragg [146].

La consecuencia acumulativa de la dispersión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Cuando sucede una interferencia constructiva se puede establecer la relación (ecuación 1):

$$n\lambda = AP + PC \quad \text{Ecuación (1)}$$

Se observa que  $AP = PC = d \text{ sen } (\theta)$ , donde “d” es la distancia entre planos y “θ” es el ángulo de incidencia, por lo que la ecuación se puede reescribir de la manera (ecuación 2):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \quad \text{Ecuación (2)}$$

En esta ecuación “n” es un número entero (generalmente 1) y “λ” es la longitud de onda de rayos X.

El ancho de las señales obtenidas en los difractogramas proporciona evidencia del tamaño de los cristales, debido a que la interferencia constructiva aumenta con la periodicidad de la red cristalina. El tamaño de cristal se determina mediante la ecuación de Scherrer [147] (ecuación 3).

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

En la ecuación anterior, “D” es el tamaño promedio del cristal, “k” es un factor adimensional (0.9), “λ” corresponde a la longitud de onda de rayos X utilizados (1.54 Å), “θ” es el ángulo de incidencia de los rayos X con respecto al plano de la muestra, “β” es un parámetro que representa el ensanchamiento de la señal de difracción, calculado con la ecuación 4:

$$\beta = B - b \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde “*B*” se corresponde al ancho de pico a la altura media y “*b*” es un factor de corrección (0.12).

El análisis de XRD de las muestras se realizó en el equipo SIEMENS D 5000 a 35 KV y 30 mA con una rejilla de detector de 0.1 mm. El barrido se llevó a cabo en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ, la velocidad del barrido fue de 1° (2θ)/min.

#### 4.2.3. Difracción de rayos X de ángulos bajos (LA-XRD)

La caracterización de difracción de rayos X de ángulos bajos se emplea para conocer si existe un ordenamiento de mesoporos en la estructura del soporte, además de analizar si dicho ordenamiento se mantiene en el catalizador.

El funcionamiento del equipo es similar al equipo empleado en el análisis de difracción de rayos X de polvos, la principal diferencia es que al irradiar el haz de rayos X, éste incide en ángulos de menor tamaño, donde se observa un ordenamiento de poros y no de estructuras cristalinas como en difracción de rayos X de polvos [149].

Para un arreglo cristalino hexagonal, existe una correspondencia entre los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). En un arreglo hexagonal se cumple la siguiente ecuación (ecuación 5):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

En la ecuación anterior “*h*, *k* y *l*” corresponden a los índices de Miller, “*d*” es la distancia interplanar para un sistema hexagonal, “*a*” y “*c*” son los parámetros de celda del sistema hexagonal.

En el año de 1999 se desarrolló un método para conocer el espesor de pared de la nanoestructura de distintos soportes, entre los que se encuentran el MCM-41 y FSM-16 [150]. Dicho método se basa en el parámetro de celda (*α*) obtenido a partir de la distancia interplanar del plano (1 0 0), el parámetro de celda se define como la distancia que existe entre los centros de dos mesoporos contiguos.

Los patrones de difracción de ángulos bajos se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance a 40 kV y 30 mA, en un intervalo de barrido de 0.5 ° a 10 ° en la escala de 2θ con una divergencia de 0.05 ° (2θ).

#### **4.2.4. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)**

La microscopia electrónica de barrido es una caracterización que proporciona información semicuantitativa de la composición de los soportes y catalizadores, así como permite observar su morfología.

El fundamento de esta caracterización radica en que, en lugar de utilizar un haz de luz para formar una imagen, se emplea un haz de electrones generado a partir de un filamento. Este haz es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra [151]. El haz principal de electrones elimina electrones de la superficie externa de la muestra, obteniendo señales de los electrones retrodispersados y secundarios, los cuales se emiten de manera secundaria y se transmiten hacia un colector. Posteriormente, estas señales son amplificadas y utilizadas para formar la imagen [152]. Dado que el haz electrónico que barre la superficie de la muestra está sincronizado con el haz electrónico de un tubo de rayos catódicos que explora la pantalla, se establece una correspondencia punto a punto entre la muestra barrida y la representada en el tubo de rayos catódicos [151].

Un fundamento adicional en esta caracterización es el análisis elemental, el cual proporciona la concentración porcentual de cada uno de los elementos y compuestos presentes en el catalizador o soporte. Para llevar a cabo el análisis elemental se realizó la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX), que se basa en la interacción que tienen los rayos X con la muestra. Esta técnica tiene como principio que cada elemento posee una estructura atómica única, por lo tanto, un conjunto único de picos en el espectro de emisión electromagnético [152].

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron en un microscopio JEOL 5900 LV, mientras que el análisis químico EDX se realizó en el equipo OXFORD ISIS.

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

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis es una técnica utilizada para conocer la coordinación y estado de aglomeración de las especies metálicas presentes en las muestras. De igual manera, se puede determinar la energía de banda prohibida para obtener información de la dispersión de las especies semiconductoras.

Al incidir un haz de luz sobre la superficie de sólido no homogéneo, la superficie del sólido refleja la radiación en distintas direcciones. Esta caracterización se fundamenta en el cambio de energía que sufren las moléculas de la muestra. Cuando se incide energía, se pueden promover los electrones a otro orbital de mayor energía, los metales de transición tienen orbitales *d* parcialmente llenos. Entre las transiciones electrónicas que pueden presentarse son del orbital de un ligante al orbital de un metal (más común) o de manera inversa, sus espectros se pueden observar en un intervalo UV-Vis cercano [153].

La teoría de Kubelka-Munk explica la reflectancia difusa. Esta teoría plantea que la radiación que incide en un medio dispersante sufre dos procesos uno de absorción y otro de dispersión ambos procesos ocurren de manera simultánea, de tal manera que la radiación reflejada se puede describir por la función de la constante de absorción “*k*” y la dispersión “*s*”. A continuación, la [ecuación 6](#) presenta la ecuación de Kubelka-Munk, donde “*R*” corresponde a la reflectancia, que es la fracción de radiación reflejada.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Es posible determinar la energía de borde de absorción (*E<sub>g</sub>*) mediante el método gráfico TAUC. Para obtener la energía de borde se realiza la gráfica  $(F(R)hv)^2$  vs *E* (en unidades de eV), ajustando una línea recta en la zona de baja energía e interceptando con el eje de las abscisas, como se muestra en la [Figura 20](#).

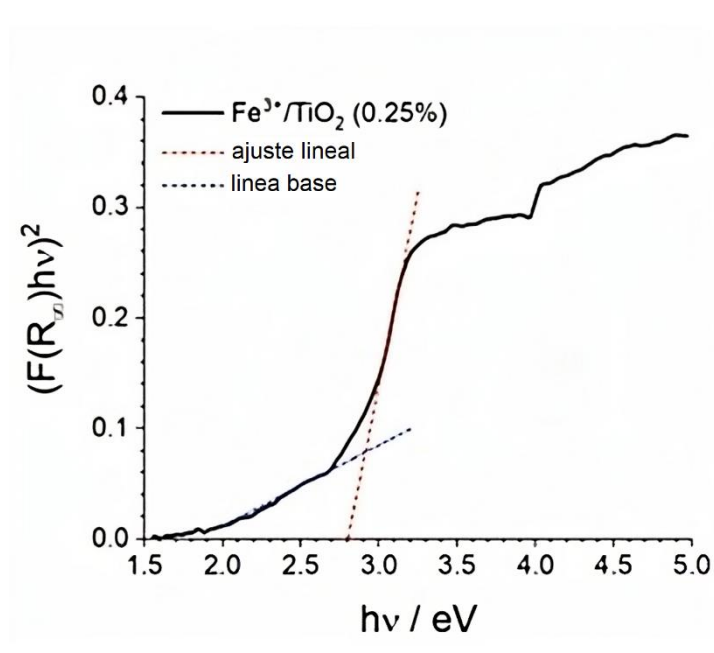


Figura 20. Ejemplo método TAUC, para determinar energía de borde [154].

Los espectros electrónicos UV-Vis se registraron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 100 Conc equipado con un accesorio de reflectancia difusa para muestras sólidas a temperatura ambiente. En los espectros UV-Vis, se representa  $F(R_{\infty})$  contra la longitud de onda.

#### 4.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, conocida como HRTEM por sus siglas en inglés, posibilita la observación detallada de la morfología de los catalizadores y ofrece imágenes representativas de la distribución de la fase activa en el soporte.

En esta caracterización se emplea un haz de electrones de alto voltaje con objetivo de crear una imagen ampliada de la muestra. La fuente de emisión empleada es un filamento de tungsteno conectado a una fuente de alto voltaje. El haz de electrones puede ser operado para permitir la focalización y posterior localización sobre la muestra [153].

En la microscopía electrónica de transmisión se ocupa el término alta resolución debido a que las imágenes obtenidas permiten observar estructuras con una resolución de Angstroms [155].

Para este proyecto de investigación la caracterización se empleó para conocer la morfología de la superficie del catalizador, adicionalmente para determinar las distribuciones de tamaño



de partícula de la fase activa (Ni para el catalizador monometálico y Ni-Pt para el catalizador bimetalico) presentes en los catalizadores.

La principal diferencia entre la caracterización de SEM-EDX y HRTEM es que la caracterización SEM-EDX permite conocer únicamente la morfología superficial del catalizador y la prueba de HRTEM es utilizada para estudiar la nanoestructura al penetrar una capa de muestra [156].

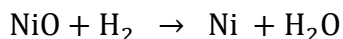
Las imágenes de la técnica HRTEM se obtuvieron mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución punto a punto de 1.9 Å.

#### **4.2.7. Reducción a temperatura programada (TPR)**

Esta caracterización es empleada para obtener el perfil de reducción de las especies metálicas oxidadas presentes en una muestra. En el presente trabajo, se empleó para conocer el grado de reducción de la fase activa presente en los catalizadores calcinados, así como la temperatura a la que se reducen dichas especies.

La caracterización consiste en someter la muestra de catalizador en estado oxidado, a un incremento programado de temperatura en una atmosfera de hidrógeno diluido en argón para reducir las especies oxidadas [157].

En los catalizadores calcinados, las especies de níquel están presentes en forma de óxido de níquel (II), esta especie se reduce en una sola etapa, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Por otro lado, las especies de platino pueden estar presentes en forma de Pt (II) o como Pt metálico.

Antes del estudio de TPR, los catalizadores se pre-trataron para eliminar la humedad y cualquier residuo presente en la superficie del catalizador. Dicho pretratamiento, se realizó calcinando el catalizador a 400 °C durante 2 horas con una rampa de 10 °C/min, una vez realizado el pretratamiento se colocaron aproximadamente 0.05 g de la muestra en un reactor tipo "U" de cuarzo. La reducción de la muestra se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de 10 °C/min y con un flujo de 10 % de hidrógeno en argón a razón de 50 mL/min.

Con los resultados obtenidos, se determinó el grado de reducción ( $\alpha$ ) de los catalizadores. Para ello se determinó el consumo experimental de hidrógeno de la muestra y se comparó con el consumo teórico mediante la siguiente expresión (ecuación 7).

$$\alpha = \frac{\text{Volumen H}_2 \text{ experimental}}{\text{Volumen H}_2 \text{ teórico}} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Además, esta caracterización proporcionó información acerca de la temperatura de reducción de las especies presentes en los catalizadores sintetizados.

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

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

Es una caracterización empleada para cuantificar los sitios ácidos superficiales por gramo de catalizador presentes en la muestra. De acuerdo con Mølgaard y sus colaboradores [158], los sitios ácidos de los catalizadores son importantes debido a que pueden influir en la hidrogenación de anisol, específicamente en la activación de oxígeno, lo cual puede influir en el mecanismo de reacción y selectividad en el proceso de hidrogenación.

La caracterización consiste en saturar la superficie de la muestra con amoníaco adsorbido del estado gaseoso y por medio de un incremento de temperatura estimar la cantidad de amoníaco desorbido a diferentes temperaturas de los sitios ácidos presentes. El número de moléculas desorbidas es igual al número de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis presentes en la muestra. Dado que la temperatura de desorción de amoníaco está relacionada con la fuerza del sitio ácido, los termogramas de TPD-NH<sub>3</sub> se dividieron en tres intervalos de temperatura de acuerdo con su fuerza de interacción con el amoníaco. Las moléculas de amoníaco que se desorben entre 100 y 200 °C corresponden a los sitios ácidos débiles, el amoníaco desorbido en un intervalo de 200 a 400 °C corresponde a los sitios ácidos de fuerza media y, finalmente, a temperatura entre 400 y 500 °C el amoníaco se desorbe de los sitios ácidos fuertes.

Al igual que en la caracterización de TPR, las muestras fueron sometidas a un pre-tratamiento térmico a 400 °C por 2 horas con una rampa de 10 °C/ min. Una vez realizado el pre-tratamiento, se colocaron 0.05 g de la muestra en un reactor tipo "U" de cuarzo. La adsorción de NH<sub>3</sub> se realizó a 120 °C, empleando una mezcla de NH<sub>3</sub>:He (10:90 vol/vol) a razón de 20

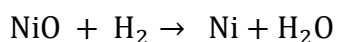
mL/min durante 30 minutos. La desorción se llevó a cabo en el intervalo de temperaturas de 120 °C a 500 °C con una rampa de 10 °C/min. Los sitios ácidos cuantificados se normalizaron por gramo de catalizador.

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

### **4.3. Evaluación de actividad catalítica**

#### **4.3.1. Activación del catalizador**

Para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de anisol los catalizadores fueron activados previamente. La activación de la fase activa consistió en la reducción del óxido de níquel a níquel metálico:



Para la activación se pesaron aproximadamente 0.12 g de catalizador calcinado, se colocaron en un reactor de vidrio tipo U con un plato poroso (el cual se ilustra en la [Figura 21](#)). Una vez montado el reactor se pasó primero un flujo continuo de nitrógeno (40 mL/min), y al alcanzar la temperatura de 150 °C, el flujo se cambió por una mezcla de H<sub>2</sub>:Ar (70:30 v/v, 40 mL/min), y el catalizador se mantuvo en este flujo por un lapso de 4 horas a una temperatura de 400 °C.



*Figura 21. Reducción de catalizador en un reactor de vidrio tipo "U".*

El catalizador reducido se dejó en una atmosfera de  $N_2$  hasta su uso en la hidrogenación de anisol con el fin de evitar su oxidación.

#### **4.3.2. Determinación de la actividad catalítica**

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se evaluó en la reacción de hidrogenación de anisol (una molécula modelo representativa del aceite de pirólisis de la biomasa). Para esto se preparó una solución al 5 % en peso de anisol en hexadecano. Se tomaron 50 mL de esta disolución y se colocaron en un reactor tipo batch de acero inoxidable junto con 0.1 g de catalizador reducido. Las condiciones de reacción fueron: carga de hidrógeno inicial de 50 bar, agitación de 500 rpm y se emplearon tres temperaturas distintas (200, 250 y 280 °C). Cada reacción se realizó durante 6 horas, tomando alícuotas de 0.5 mL cada 15 minutos en la primera hora, cada 30 minutos en la segunda hora y posteriormente cada hora. La [Figura 22](#) muestra el sistema empleado para la reacción.

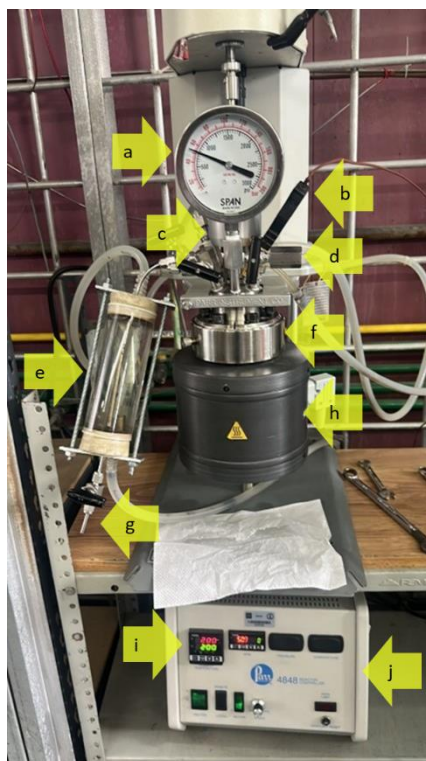


Figura 22. Montaje del sistema de reacción: (a) manómetro, (b) termopar, (c) agitador, (d) entrada/salida de carga, (e) condensador de toma muestra, (f) salida de toma muestra, (g) reactor batch de acero inoxidable, (h) mantilla de calentamiento, (i) indicadores (temperatura y rpm), (j) controlador.

Los análisis de las alícuotas se realizaron en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890GC con inyección automática equipado con detector de ionización de flama y una columna capilar no polar de metilsiloxano HP-1 (50 m x 0.32 mm diámetro interno y 0.52  $\mu\text{m}$  espesor de película).

## 5. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones de soportes y catalizadores. La nomenclatura empleada para los soportes y catalizadores es la propuesta en el apartado de metodología.

### 5.1. Resultados de caracterizaciones

#### 5.1.1. Fisisorción de nitrógeno

En la [Figura 23](#) se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los soportes (A) y catalizadores (B) sintetizados. De acuerdo con los resultados y la clasificación de la IUPAC, el soporte SBA-15 presenta una isoterma tipo IV que es correspondiente a materiales mesoporosos. Se observó que el soporte modificado con zirconia y los catalizadores de Ni y Ni-Pt presentan isotermas similares, lo que indica que la estructura mesoporosa se conserva a pesar de la adición de los precursores de los metales y calcinación. Adicionalmente, se observa que los materiales presentan un ciclo de histéresis, que de acuerdo con la clasificación de la IUPAC pertenece al tipo H1 asociado con la presencia de canales de poros cilíndricos uniformes.

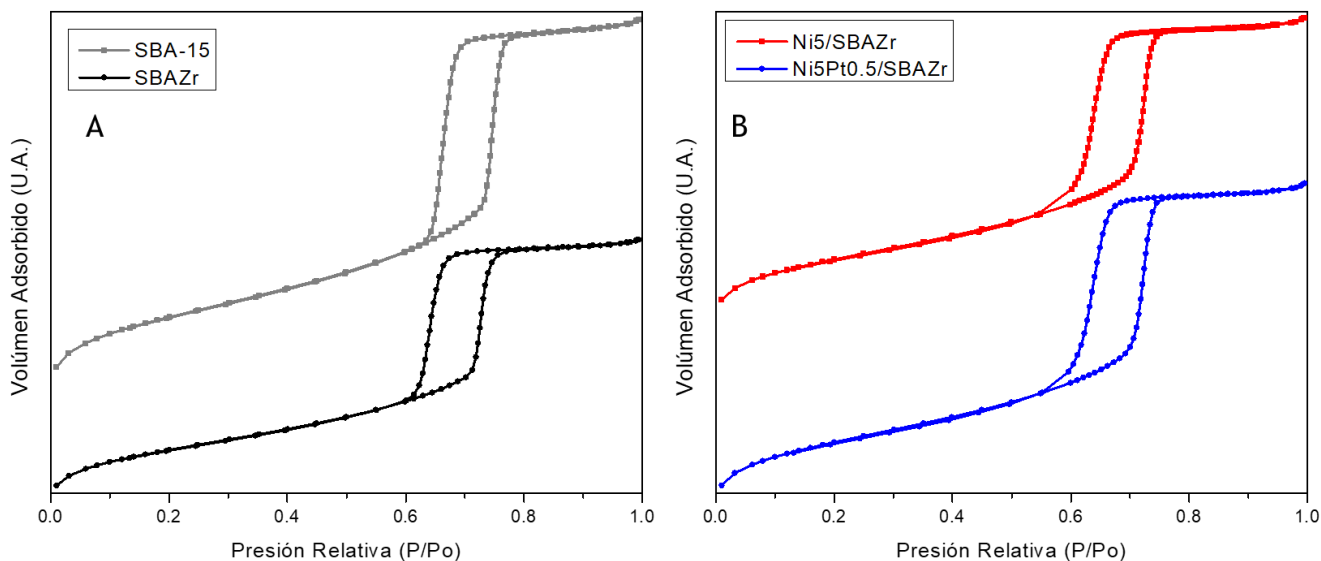


Figura 23. Isotermas de adsorción-desorción (A) Soportes, (B) Catalizadores.

De acuerdo con la [Figura 23 \(A\)](#), la presencia de  $ZrO_2$  en el soporte provoca que el ciclo de adsorción-desorción se presente a una menor presión relativa ( $P/P_o$ ). Esto indica que los poros del soporte modificado con  $ZrO_2$  son de menor tamaño debido a que requieren de una menor

presión para condensar vapor, sugiriendo que la zirconia se deposita en la superficie y paredes de los poros, formando un recubrimiento. En la [Figura 23 \(B\)](#) se observa el mismo fenómeno con la adición de Ni y Ni-Pt, lo que indica que los metales se depositan en la superficie del soporte y paredes de los poros, formando un recubrimiento.

En la [Tabla 4](#) detalla las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. En ella, se destaca que el área superficial específica del soporte SBA-15 es de  $707 \text{ m}^2/\text{g}$ . La inclusión de zirconia conlleva una disminución en el área específica ( $468 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y en las características de los poros, como su volumen y diámetro. Este cambio indica que el  $\text{ZrO}_2$  se deposita tanto en la superficie como en las paredes de los mesoporos del soporte. De particular relevancia, los diámetros de poro determinados en el proceso de adsorción se consideran los más representativos y se relacionarán con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) que se presentarán posteriormente. Se observa que la incorporación de zirconia al soporte también afecta a los microporos, reduciendo tanto el área como el volumen de los mismos. La adición de Ni y Pt provoca ligeros cambios en las propiedades de los microporos en comparación al soporte modificado con zirconia; es decir, los valores obtenidos para las distintas propiedades de microporos son del orden de magnitud, indicando que la adición de las fases activas Ni y NiPt no afecta al área y volumen de los microporos del soporte modificado. Además, la introducción de Ni y Pt al soporte SBAZr resulta en una disminución del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ); se observó que esta reducción fue más moderada en el catalizador bimetálico de NiPt ( $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación con el catalizador monometálico de Ni ( $420 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Este fenómeno sugiere que la presencia de platino puede favorecer una dispersión más eficiente de las partículas de óxido de níquel sobre la superficie del soporte de manera uniforme. A pesar de que los cambios observados podrían atribuirse a variabilidades experimentales y a la sensibilidad de la técnica utilizada (factores como la preparación de la muestra, temperatura, presión y calidad del vacío pueden influir en los resultados obtenidos), en el conjunto de estos experimentos se ha observado una variación promedio en las áreas superficiales determinadas de aproximadamente  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , por lo cual se puede concluir que estas variaciones fueron provocadas por la incorporación de metales de la fase activa. En relación con el diámetro y volumen de poro de los catalizadores, se detectaron pequeñas disminuciones, las cuales se atribuyen al depósito de partículas metálicas en las entradas de los mesoporos y dentro de los poros del soporte.

Tabla 4. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{P}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$S_{\text{micro}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{P micro}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{\text{pADS}}$ [nm]	$D_{\text{pDES}}$ [nm]
SBA-15	707	1.12	68	0.031	8.2	6.3
SBAZr	468	0.71	48	0.023	7.8	5.9
Ni5/SBAZr	420	0.65	46	0.022	7.6	5.7
Ni5Pt0.5/SBAZr	450	0.69	47	0.022	7.7	5.7

En la Figura 24 se muestran las distribuciones de diámetros de poros correspondientes a la adsorción (A) y desorción (B) determinados por el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Se observa que los diámetros de poro disminuyeron inicialmente con la adición de zirconia al soporte de sílice SBA-15, en esta modificación se observa la mayor diferencia y se atribuye a que la zirconia se deposita en las paredes de los poros formando un recubrimiento. La adición de los precursores de Ni y Pt para formar los catalizadores provocó pequeñas variaciones en los diámetros de poro de adsorción y desorción, esta variación se puede atribuir a que los óxidos metálicos se depositaron en los poros.

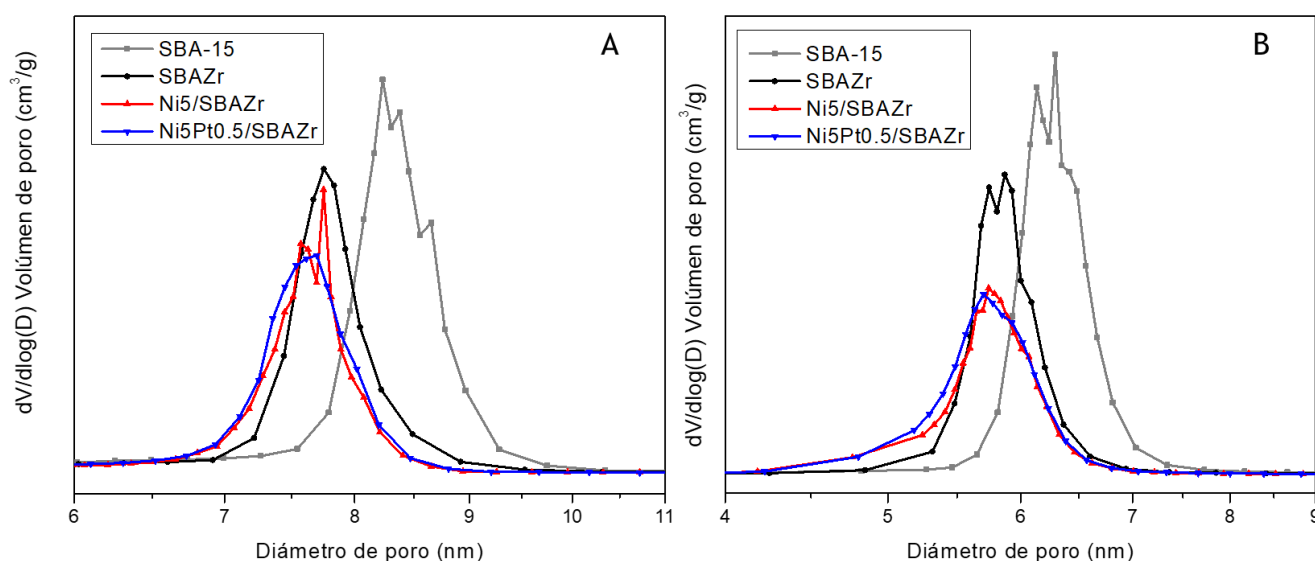


Figura 24. Distribuciones de tamaño de poro de soportes y catalizadores: (A) Adsorción, (B) Desorción.



### 5.1.2. Difracción de rayos X de ángulos bajos (LA-XRD)

En la [Figura 25](#) se muestran los patrones de difracción de los soportes (A) y catalizadores (B) obtenidos en la caracterización de LA-XRD ( $0.5^\circ - 4^\circ 2\theta$ ). El soporte de sílice SBA-15 presenta tres señales definidas en las posiciones  $0.86^\circ$ ,  $1.52^\circ$  y  $1.75^\circ$  ( $2\theta$ ), las cuales corresponden a los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente, del arreglo de poros hexagonal característico del soporte SBA-15 [37]. En la misma figura se puede observar que el patrón de difracción correspondiente al soporte con zirconia presenta las tres señales con ligeros desplazamientos en grados  $2\theta$  indicando que el arreglo de poros hexagonal se mantiene después de injertar el zirconio, sin embargo, el parámetro de celda disminuye ligeramente.

Al igual que en los soportes, en los difractogramas de los catalizadores, [Figura 25 \(B\)](#), se observan las tres señales características de la estructura hexagonal del soporte, aunque existe una disminución en la intensidad de las señales. La disminución en la intensidad puede ser atribuida a la deposición de partículas metálicas o sus óxidos correspondientes en los canales cilíndricos del soporte. Esta deposición conlleva a una reducción en el grado de ordenamiento de los poros y al incremento en el espesor de la pared del soporte. Este fenómeno se manifiesta de manera más evidente en el catalizador bimetálico Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr, como se puede apreciar en el difractograma correspondiente, donde únicamente se observa la señal asociada al plano (1 0 0). Esta observación podría atribuirse a la presencia de interacciones entre las partículas de platino, níquel (o su óxido), y el soporte. Asimismo, variaciones en la distribución del tamaño de partícula podrían influir en la dispersión de las partículas o en la configuración de la superficie.

Dada la complejidad de este fenómeno, resulta crucial llevar a cabo un análisis complementario con otras caracterizaciones realizadas en este trabajo de investigación. Estas técnicas permitirán examinar de manera microscópica las diversas interacciones entre las diferentes fases activas, proporcionando así una comprensión más profunda de los mecanismos subyacentes.

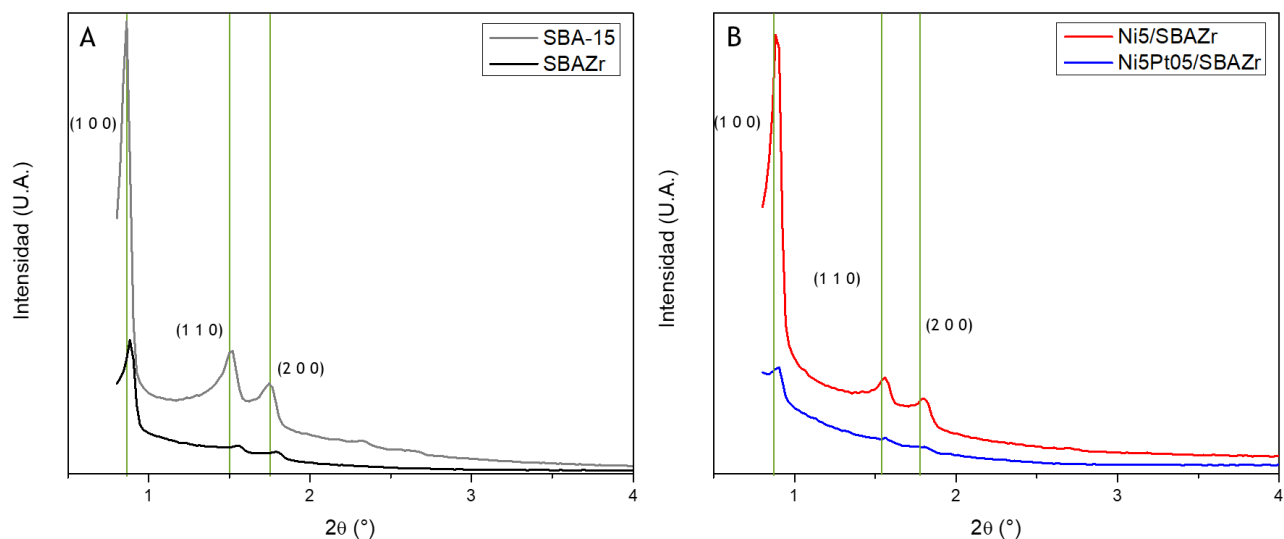


Figura 25. Patrones de difracción de rayos X de ángulos bajos: (A) soportes, (B) catalizadores.

A partir de la posición de las señales observadas en los difractogramas de soportes y catalizadores se determinaron propiedades estructurales de los materiales, tales como el espesor de pared de los poros ( $\delta$ ) y el parámetro de celda ( $a$ ).

La distancia interplanar generada por cada señal se determinó mediante la ley de Bragg, representada en la ecuación (2), la cual relaciona el espacio interplanar con el ángulo de incidencia de los rayos X ( $\theta$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ).

La siguiente expresión se empleó para determinar el parámetro de celda, a partir de la relación de la distancia interplanar “ $d$ ” con el parámetro de celda “ $a$ ”, para un arreglo hexagonal, y los índices de Miller ( $h k l$ ) de cada plano [159], (ecuación (5) página 55).

Realizando las respectivas simplificaciones de la ecuación (5) de acuerdo con los índices de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), las expresiones para calcular el parámetro de celda “ $a$ ” se reducen a:

- Plano (1 0 0)

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} * d_{(1\ 0\ 0)} \quad \text{Ecuación (8)}$$

- Plano (1 1 0)

$$a = 2 * d_{(1\ 1\ 0)} \quad \text{Ecuación (9)}$$

- Plano (2 0 0)

$$a = \frac{4}{3} * d_{(200)} \quad \text{Ecuación (10)}$$

A partir del parámetro de celda y el diámetro de poro de adsorción determinado en la caracterización de fisorción de nitrógeno, se determinó el espesor de pared “ $\delta$ ”.

$$\delta = a - D_{P_{ads}} \quad \text{Ecuación (11)}$$

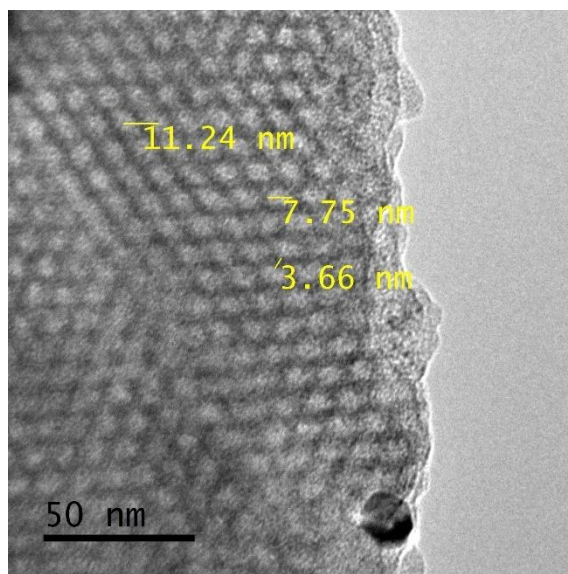
Los parámetros estructurales (el parámetro de celda  $a$  y el espesor de pared  $\delta$ ) se reportan en la [Tabla 5](#), donde se incluyó también el diámetro de poro de adsorción correspondiente a cada muestra.

*Tabla 5. Propiedades estructurales de soportes y catalizadores.*

<b>Muestra</b>	<b>2<math>\theta</math> [°]</b>	<b>d<sub>(100)</sub> [nm]</b>	<b>a<sub>(100)</sub> [nm]</b>	<b>D<sub>pAds</sub> [nm]</b>	<b><math>\delta</math> [nm]</b>
SBA-15	0.86	10.22	11.8	8.2	3.6
SBAZr	0.88	9.98	11.5	7.8	3.8
Ni5/SBAZr	0.88	9.98	11.5	7.6	3.9
Ni5Pt0.5/SBAZr	0.91	9.75	11.3	7.7	3.6

Se observa que la incorporación de zirconia al soporte SBA-15 resulta en una reducción del parámetro de celda, disminuyendo de 11.8 nm en el SBA-15 a 11.5 nm en el soporte SBAZr, simultáneamente con una disminución del diámetro de poro. Estos cambios conducen a un aumento en el espesor de la pared de SBAZr en comparación con el SBA inicial, indicando que la zirconia se deposita sobre las paredes de los poros del soporte como un recubrimiento, sin alterar de manera significativa propiedades como la resistencia térmica, la estructura, la forma y el tamaño de poro característicos del soporte. Comparando los catalizadores con el soporte con zirconia (SBAZr) se observa que los parámetros estructurales para el catalizador monometálico de Ni no sufren cambios significativos, indicando que el óxido de níquel se dispersa en la superficie. En el caso del catalizador bimetálico, Ni5Pt0.5SBAZr, se observó una ligera variación del parámetro de celda, la cual se puede atribuir a una mala resolución de las señales de difracción.

En la [Figura 26](#) se presenta una imagen del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr obtenida por la microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), donde se puede visualizar la estructura porosa del soporte SBAZr. Se observa que el diámetro de poro mide 7.75 nm, el parámetro de celda 11.24 nm y el espesor de pared 3.66 nm, los valores obtenidos son similares a los determinados para la muestra de este mismo catalizador por la difracción de rayos X de ángulos bajos.



*Figura 26. Imagen de HRTEM del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr donde se ilustran las propiedades estructurales.*

### **5.1.3. Difracción de rayos X de polvos (XRD)**

Los patrones de difracción de rayos X de polvos de los soportes se muestran en la [Figura 27](#). El soporte SBA-15 presentó una banda ancha entre 15° y 40 ° (2 $\theta$ ), la cual es característica de la sílice amorfa. En el patrón de difracción del soporte modificado con zirconia (SBAZr) no se detectó la presencia de ninguna fase cristalina adicional a la sílice amorfa, lo que indica que las especies de óxido de zirconio injertadas sobre la superficie de SBA-15 se dispersaron adecuadamente sin formar aglomerados y/o cristales.

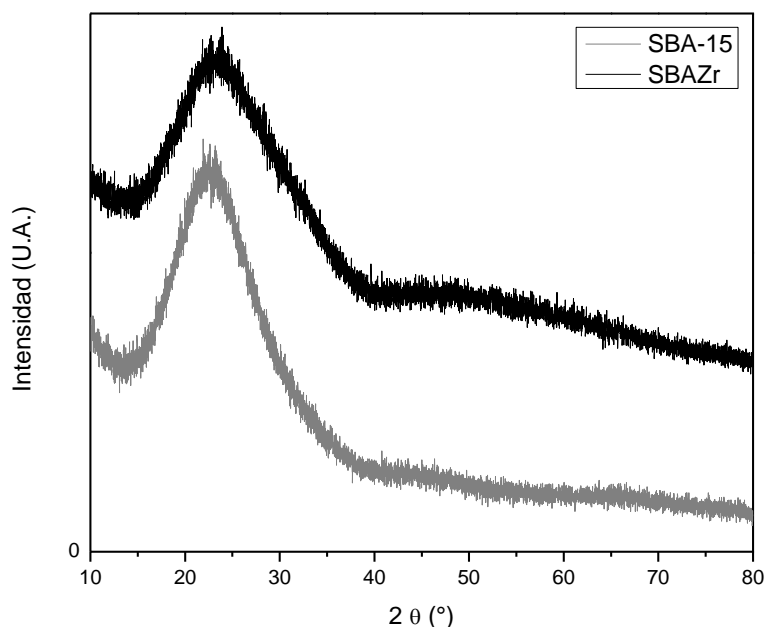


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de soportes.

A continuación (Figura 28), se presentan los patrones de difracción de los catalizadores, donde se observan distintas señales adicionales a la sílice amorfa. En la Figura 28 (A) se muestran los patrones de difracción correspondientes a los catalizadores oxidados. En ambos patrones de difracción se observan tres señales en  $37.24^\circ$ ,  $43.27^\circ$  y  $62.86^\circ$  de  $2\theta$ , que, de acuerdo con la tarjeta de difracción JCPDS 01-071-1179 (Anexo 4), corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) de la fase cristalina del óxido de níquel (II) (NiO) en forma cúbica. Adicionalmente, en el patrón de difracción del catalizador bimetalico Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr se presenta una señal de muy baja intensidad en  $39.76^\circ$  que se puede atribuir al plano (1 1 1) reportado en la tarjeta JCPDS 00-004-0802 (Anexo 5) de la fase cristalina de Pt cúbico. En la Figura 28 (B) se muestran los patrones de difracción de los catalizadores reducidos. En el difractograma del catalizador monometálico reducido Ni<sub>5</sub>/SBAZr, al igual que la muestra oxidada de este mismo catalizador se observan las tres señales de los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) de la fase cristalina del NiO en forma cúbica. Sin embargo, aproximadamente en  $44.73^\circ$  ( $2\theta$ ) se observa una señal de baja intensidad correspondiente al plano (1 1 1) de Ni metálico reducido (tarjeta JCPDS 01-071-4655, Anexo 6). Este resultado indica que solamente una pequeña fracción de óxido de níquel fue reducido durante la activación del catalizador calcinado a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas en atmósfera de H<sub>2</sub>/Ar. Por otro lado, para el catalizador Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr se observó una única

señal que se puede atribuir al plano (1 1 1) de la fase cristalina del Ni metálico con la estructura cristalina cubica.

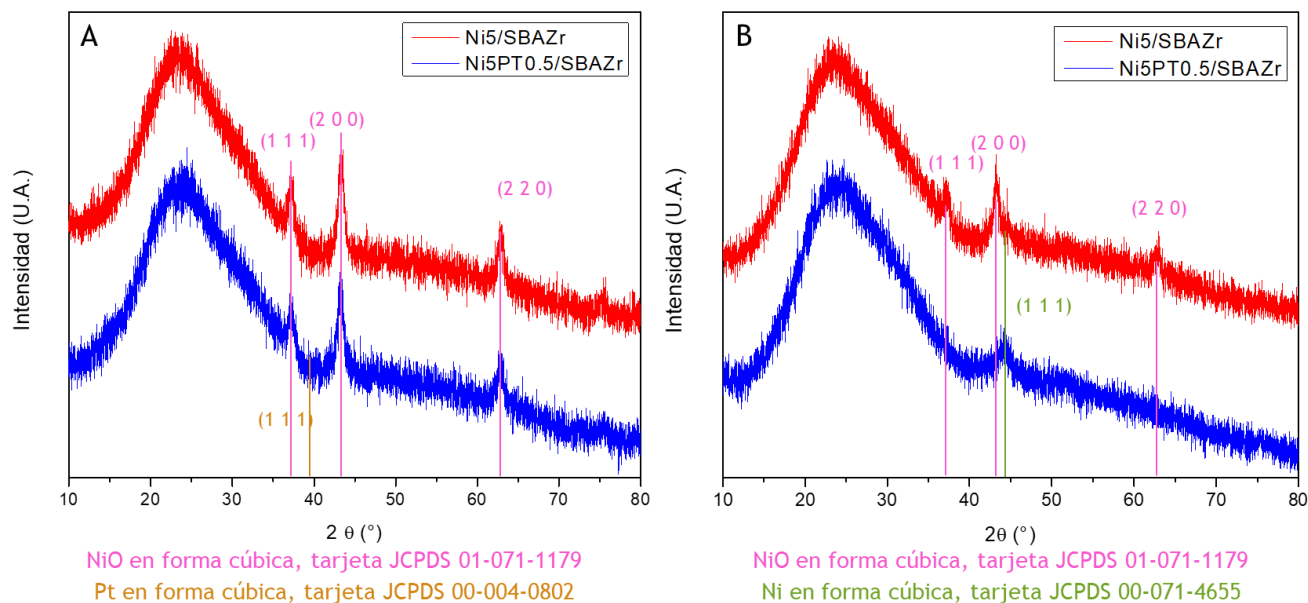


Figura 28. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores: (A) oxidados, (B) reducidos.

A partir de las señales detectadas en los patrones de difracción se estimaron los tamaños de las fases cristalinas de NiO y Ni en cada catalizador empleando la ecuación de Scherrer que relaciona el tamaño de cristal de un sólido con la amplitud de un pico de su patrón de difracción, [ecuación \(3\), página 54](#).

Los tamaños de cristal se reportan en la [Tabla 6](#). Se observa que los tamaños de cristal del catalizador bimetalico Ni5Pt0.5/SBAZr, 11.71 y 7.03 nm para el catalizador oxidado y reducido respectivamente, son menores que los del catalizador monometalico Ni5/SBAZr, 12 y 11.71 nm para la muestra oxidada y reducida respectivamente. Por otro lado, en ambos catalizadores oxidados se observó solo la presencia de la fase cristalina de NiO, mientras que en los catalizadores reducidos se observó la presencia de NiO y trazas de Ni metálico en el catalizador monometalico reducido, mientras que en el catalizador bimetalico reducido Ni5Pt0.5/SBAZr se formó Ni metálico desapareciendo el NiO. Este último resultado indica que la presencia de una pequeña cantidad de Pt (0.5 % en peso) en el catalizador ayuda a la reducción de especies oxidadas de níquel.

Tabla 6. Tamaño de cristal en catalizadores.

Muestra	Estado	Fase observada	2 $\theta$ [°]	D [nm]
Ni5/SBAZr	Oxidado	NiO Cúbico	43.32	12.00
Ni5Pt0.5/SBAZr	Oxidado	NiO Cúbico	43.25	11.71
Ni5/SBAZr	Reducido	NiO Cúbico	43.27	11.71
Ni5Pt0.5/SBAZr	Reducido	Ni Cúbico	44.19	7.03

El tamaño de cristal de Pt en el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr oxidado no se pudo calcular debido a muy baja intensidad de la señal debido a que no tiene el tamaño suficiente para calcular el “FWHM” del pico. En el caso del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr reducido no se observó ninguna señal que se pueda atribuir a la presencia del platino.

#### 5.1.4. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Mediante la microscopia electrónica de barrido se determinó la composición química del soporte SBAZr y los catalizadores sintetizados, además se realizó el mapeo de los elementos presentes en las muestras. En la [Tabla 7](#) se muestran los resultados del análisis químico del soporte SBAZr. Se observa que la zirconia se injertó exitosamente en el soporte SBA-15, por lo que se puede concluir que la metodología de injertado químico se realizó adecuadamente.

Tabla 7. Composición química del soporte SBAZr.

Muestra	Carga de Zr metálico [% en peso]	Carga de ZrO <sub>2</sub> [% en peso]
SBAZr	11.77 ± 0.24	15.91 ± 0.33

En la [Figura 29](#) se muestran las imágenes de la microscopia electrónica de barrido del soporte SBAZr. Mediante el mapeo se observa que el zirconio tiene una distribución homogénea en la superficie del soporte.

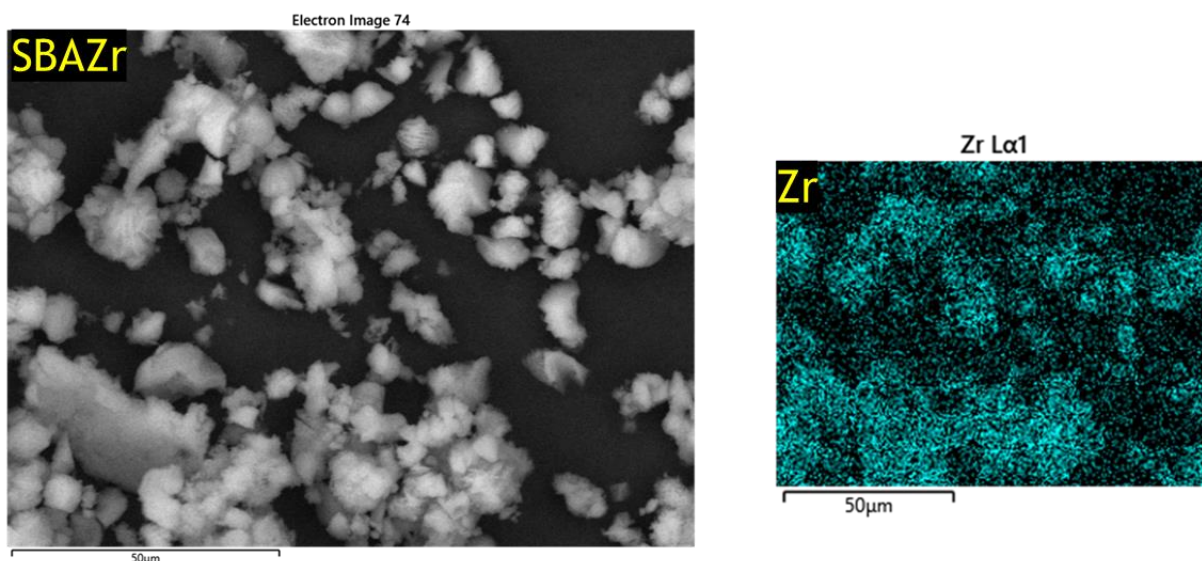


Figura 29. Mapeos del soporte SBAZr.

En la [Tabla 8](#) se presentan las cargas metálicas experimentales de Ni y Pt obtenidas en los catalizadores. Se observa que el contenido de ambos metales obtenido experimentalmente fue muy cercano a la carga nominal teórica (5% y 0.5 % en peso para Níquel y Platino respectivamente). Por lo anterior, se puede concluir que los métodos de impregnación y coimpregnación incipiente húmeda fueron adecuados y permitieron preparar los catalizadores con las cargas metálicas deseadas.

Tabla 8. Composición química de los catalizadores.

Muestra	Carga de Ni metálico [% en peso]		Carga de Pt metálico [% en peso]	
	Real	Teórica	Real	Teórica
Ni5/SBAZr	5.09 ± 0.43	5	-	-
Ni5Pt0.5/SBAZr	5.02 ± 0.74	5	0.51 ± 0.24	0.5

En la [Figura 30](#) se presentan las micrografías y mapeos de los catalizadores, donde se observa que la dispersión de níquel y platino sobre la superficie del soporte es homogénea ya que no se muestran saturaciones de color que indiquen aglomeraciones de los metales en los mapeos.



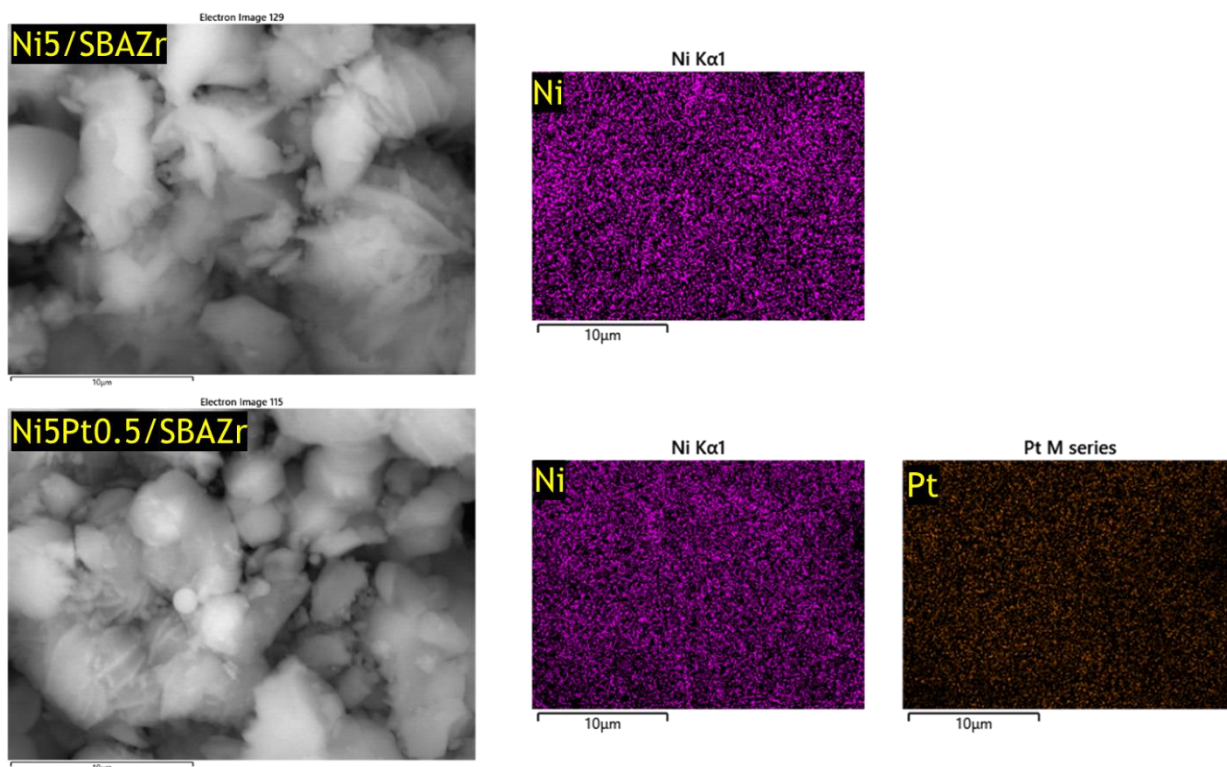


Figura 30. Mapeos de los catalizadores.

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

En la [Figura 31](#) se muestran los espectros de reflectancia difusa de los soportes. El espectro del soporte SBA-15 presenta una ligera señal en 220 nm, atribuida a la transferencia de cargas entre el  $O^{2-}$  y el  $Si^{4+}$  [160]. El soporte modificado con zirconio presenta una banda de absorción entre 205 y 215 nm; debido a la transferencia de carga del ligante al metal (LMCT, *ligand to metal charge transfer*) del  $O^{2-}$  al  $Zr^{4+}$  altamente disperso en una configuración tetraédrica [139, 161, 162]. Aproximadamente en 250 nm se observa otra banda de absorción que de acuerdo con la literatura corresponde a pequeñas partículas de  $ZrO_2$ . Finalmente, en 280 nm se observa un hombro que se puede atribuir a las nanopartículas de  $ZrO_2$  dispersas en el soporte [139, 163, 164]. La banda correspondiente a las interacciones de  $O^{2-}$  y  $Si^{4+}$  del soporte está ligeramente recorrida.

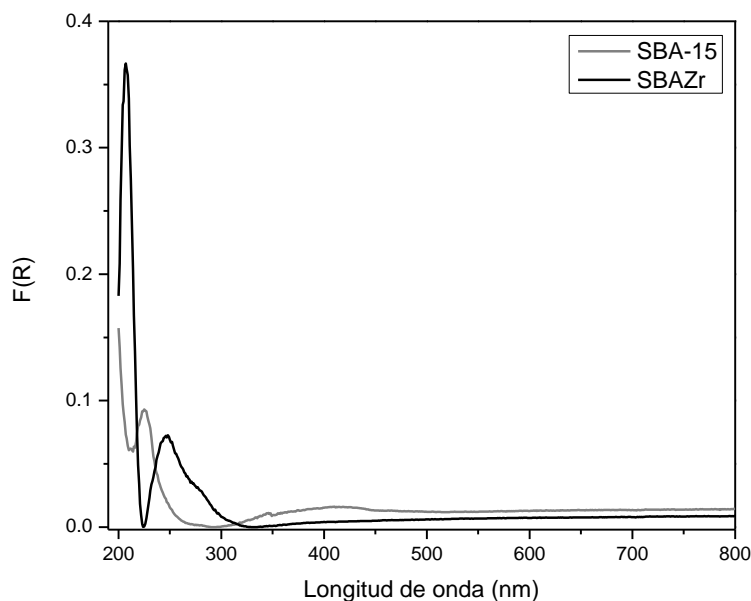


Figura 31. Espectros de reflectancia difusa de soportes.

En la [Figura 32](#) se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los catalizadores. Los dos catalizadores presentaron las tres señales características del  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación octaédrica, la primera señal es un máximo entre 250 y 350 nm, la cual está asociada a la transferencia de carga del ligante al metal (LMCT) que se da entre los orbitales 2p del  $\text{O}^{2-}$  al  $\text{Ni}^{2+}$ . La segunda y tercera señal se observan en 430 nm y 750 nm, las cuales son atribuidas a las transiciones electrónicas en los orbitales d-d del  $\text{Ni}^{2+}$  [165]. En ambos espectros se observa la primera señal (~200-210 nm) correspondiente a las interacciones del  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  del soporte. Para el catalizador bimetalico no se observan señales que se atribuyan al platino.

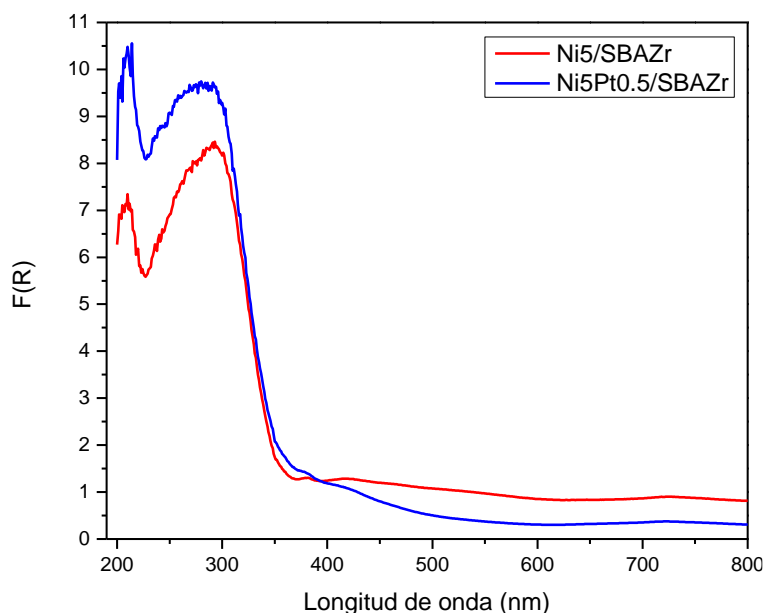


Figura 32. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores.

La [Tabla 9](#) exhibe los valores de energía de borde de absorción de los catalizadores, determinados mediante el cálculo a partir de los espectros de reflectancia difusa (band gap energy). Esta metodología de cálculo nos brinda una valiosa perspectiva sobre las características estructurales e interacciones entre los elementos presentes en los catalizadores.

Para procesar la señal de reflectancia difusa, se empleó la ecuación de Planck (Ecuación 12) para convertir la longitud de onda a energía considerando la conversión de unidades a eV.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación (12)}$$

Donde “*h*” representa la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J/s), “*c*” es la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8$  m/s), y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación electromagnética.

Tabla 9. Energía de borde de absorción (*E<sub>g</sub>*) de los catalizadores.

Muestra	Energía de borde [eV]
Ni5/SBAZr	3.68
Ni5Pt0.5/SBAZr	3.66

Al analizar las energías de borde de absorción de nuestros catalizadores, se observa que la energía de borde del catalizador monometálico Ni<sub>5</sub>/SBAZr es ligeramente superior a la del bimetalico Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr (3.68 eV frente a 3.66 eV, respectivamente). Este dato sugiere la posibilidad de una dispersión más eficaz del óxido de níquel en ausencia de platino. No obstante, es imperativo destacar que la diferencia entre ambas energías de borde es inferior al 0.54 %. Esta pequeña variación indica la necesidad de abordar con cautela la interpretación de la disparidad en las energías de borde, ya que podría ser igualmente explicada por las variaciones inherentes a las actividades experimentales.

#### **5.1.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

La técnica de HRTEM se empleó para caracterizar los catalizadores reducidos, con objetivo de obtener información acerca de su morfología y determinar el tamaño de partículas de la fase activa presente en las muestras, níquel y/o platino según sea el caso. Para cada catalizador se presentan micrografías con distintos aumentos (escala de 100 y 50 nm) y un histograma de frecuencias obtenidos de la medición de tamaño de partículas.

Las micrografías del catalizador Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr se presentan en la [Figura 33](#), donde los puntos negros son partículas de la fase activa (metales reducidos) distribuidas en el soporte. En las [Figura 33 \(A\)](#) se distingue el arreglo hexagonal de poros característico del SBA-15 y en la [Figura 33 \(B\)](#) se observan los canales porosos de manera longitudinal. En cuanto a la distribución de tamaño de partículas metálicas, [Figura 33 \(C\)](#), se observa que sigue una distribución de tipo normal, donde el tamaño promedio de partícula es de 5.89 nm. Este valor es menor al tamaño de cristal calculado para el Ni metálico en la caracterización de XRD de polvos de los catalizadores reducidos (7.03 nm, [Tabla 6](#)).

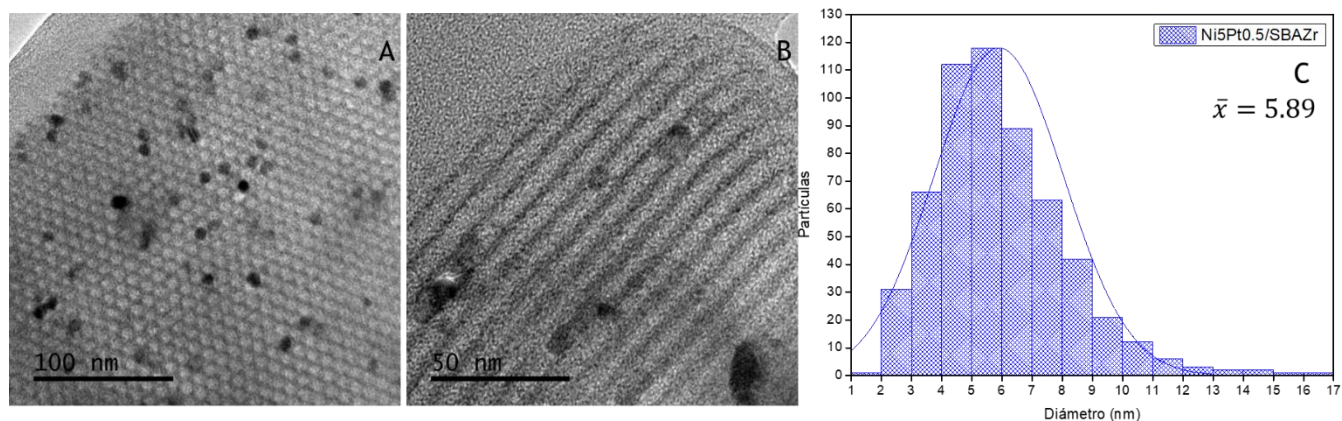


Figura 33. (A, B) Micrografías del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr, (C) Distribución de tamaño de partículas.

En la Figura 34 se muestran las micrografías del catalizador monometálico reducido Ni5/SBAZr, de igual forma los puntos negros que se observan en las imágenes son partículas de la fase activa (reducida y/o oxidada) distribuidas en el soporte. En la Figura 34 (A) se observa el arreglo hexagonal de poros característico del soporte SBA-15 y en la Figura 34 (B) además de observar el arreglo de poros se observan los canales en forma longitudinal. En el conteo de partículas se observa que el histograma de frecuencias sigue una distribución normal, con un tamaño de partícula promedio de 7.37 nm. Este valor es menor en comparación con el determinado en la caracterización de XRD de polvos de los catalizadores reducidos (11.71 nm, Tabla 6).

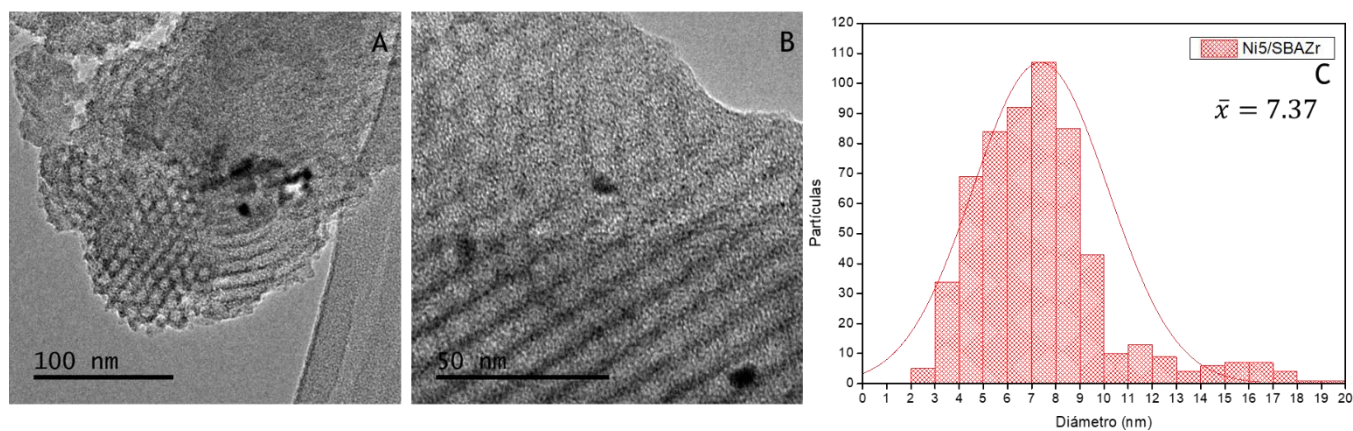


Figura 34. (A, B) Micrografías del catalizador Ni5/SBAZr, (C) Distribución de tamaño de partículas.

En general, la morfología del soporte observada en los catalizadores fue la esperada para los materiales sintetizados. Se observaron los canales cilíndricos y el arreglo hexagonal de poros a pesar de la adición de zirconio, níquel y platino. La presencia de platino propició que el níquel se dispersara en partículas de menor tamaño, esto se observa en los histogramas de frecuencias, donde en el catalizador bimetálico predominan partículas menores a 6 nm en comparación del catalizador monometálico donde predominan partículas mayores a 6 nm.

#### **5.1.7. Reducción a temperatura programada (TPR)**

En la [Figura 35](#) se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores en su estado oxidado. Se observa que el termograma correspondiente al catalizador Ni<sub>5</sub>/SBAZr presenta tres señales, una principal en 398 °C y dos señales de menor intensidad en 507 y 580 °C. Como la reducción de Ni<sup>2+</sup> ocurre en una sola etapa, lo anterior, indica la presencia de tres distintas especies de óxido de níquel en el catalizador monometálico. La primera especie que se reduce a 398 °C, se puede atribuir a la reducción de partículas de óxido de níquel de mayor tamaño, detectadas en la caracterización de XRD, que se encuentran en la superficie externa de las partículas del soporte. La segunda y la tercera especie de óxido de níquel que se reducen a mayor temperatura (507 y 580 °C) corresponden a las especies de NiO que se encuentran en una interacción más fuerte con el soporte SBAZr. Probablemente, estas especies de NiO se encuentran en el interior de los mesoporos del soporte SBAZr, razón por la cual requieren de mayor energía para reducirse [166]. En cambio, el termograma del catalizador Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr presenta solo dos señales, una principal en 330 °C y otra de menor intensidad en 475 °C. Estas señales de reducción también se pueden atribuir a las especies de óxido de níquel que se encuentran en la superficie externa y en el interior de los poros del soporte, respectivamente. Cabe mencionar que la presencia de una pequeña cantidad de platino en el catalizador oxidado de níquel resulta en una disminución significativa de la temperatura de reducción de níquel oxidado. Por otro lado, en el termograma de reducción del catalizador bimetálico no se observó ninguna señal de reducción atribuible a la reducción de platino.

Se observa de manera general que la reducción de los catalizadores empieza aproximadamente en 200 °C, por esta razón se decidió efectuar el tratamiento de reducción a 400 °C durante un periodo de 4 horas.

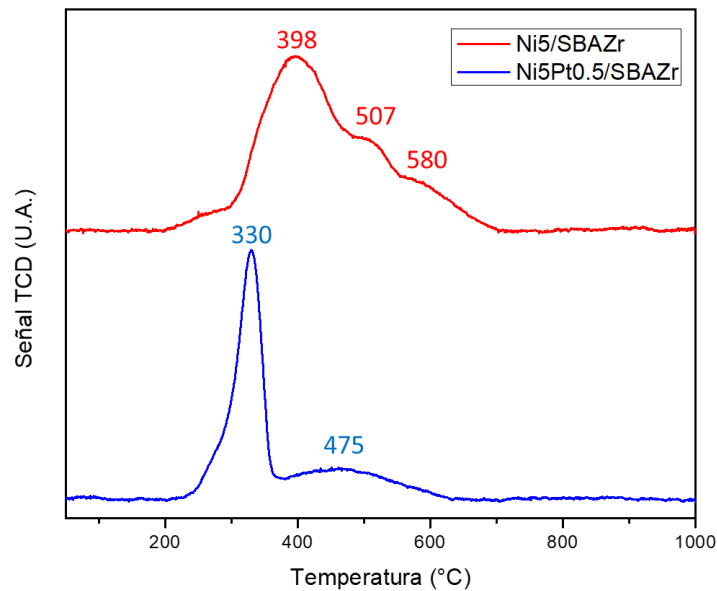
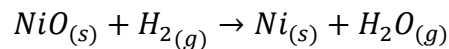


Figura 35. Perfiles de reducción de catalizadores.

En la [Tabla 10](#) se muestran los resultados de consumo de hidrógeno determinados en las pruebas de TPR. El consumo teórico de hidrógeno se calculó estimando la cantidad estequiométrica de hidrógeno requerido para reducir el óxido de níquel presente en los catalizadores. Solo se tomó en cuenta esta especie, ya que en la caracterización de XRD la especie de platino que se observa es la especie metálica. Para este cálculo se consideró que la reducción está dada por la ecuación:



En la [Tabla 10](#) se muestran los grados de reducción de los catalizadores, los cuales indican la fracción del metal reducido en cada muestra mediante la relación de consumo de hidrógeno experimental y teórico, señalado en la [ecuación 13](#).

$$\text{Grado de reducción } (\alpha) = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ Experimental}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ Teórico}} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Tabla 10. Temperatura máxima de reducción, intervalo de temperaturas de reducción, consumo de H<sub>2</sub> y grado de reducción.

Muestra	Temperatura máxima de reducción (°C)	Intervalo de temperaturas (°C)	Consumo teórico de hidrógeno (mL/g STP)	Consumo experimental de hidrógeno (mL/g STP)	Grado de reducción (α)
Ni5/SBAZr	398	193 – 700	19.465	17.814	0.915
Ni5Pt0.5/SBAZr	330	218 – 630	19.083	19.034	0.997

De acuerdo con los valores de grado de reducción calculados, que son de 0.915 para el catalizador Ni5/SBAZr y de 0.997 para el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr, se observa que la adición de platino induce una reducción más completa de las especies de óxido de níquel. Además, se aprecia que la inclusión de platino ocasiona un desplazamiento del pico principal de reducción desde 398 °C hasta 330 °C, manifestándose así a una temperatura inferior, junto con una reducción en el intervalo de temperaturas en el cual tiene lugar la reducción de las especies de NiO, disminuyendo en 90 °C.

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

La [Figura 36](#) muestra los perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> del soporte SBAZr y los catalizadores sintetizados. Esta caracterización se realizó para obtener la información sobre los sitios ácidos presentes. Los perfiles de desorción de NH<sub>3</sub> generalmente se dividen en cuatro zonas de acuerdo con la temperatura de desorción: a temperatura baja el amoníaco se desorbe de los sitios ácidos débiles y conforme aumenta la temperatura el amoníaco se desorbe de los sitios de fuerza media (débil y fuerte) y por último de los sitios ácidos fuertes. Se observa que el soporte SBAZr y el catalizador Ni5/SBAZr presentan perfiles similares de TPD-NH<sub>3</sub>, aunque el pico presente en el catalizador Ni5/SBAZr es más intenso, provocando que la cantidad de sitios ácidos débiles y de media fuerza incrementen. El perfil del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr exhibe una intensidad superior en comparación con las otras dos muestras, SBAZr y Ni5/SBAZr, en



la sección del termograma correspondiente a los sitios de fuerza débil y media-débil. No obstante, es importante destacar que la cantidad de amoníaco desorbido por esta muestra en el intervalo de 300 a 400 °C es menor.

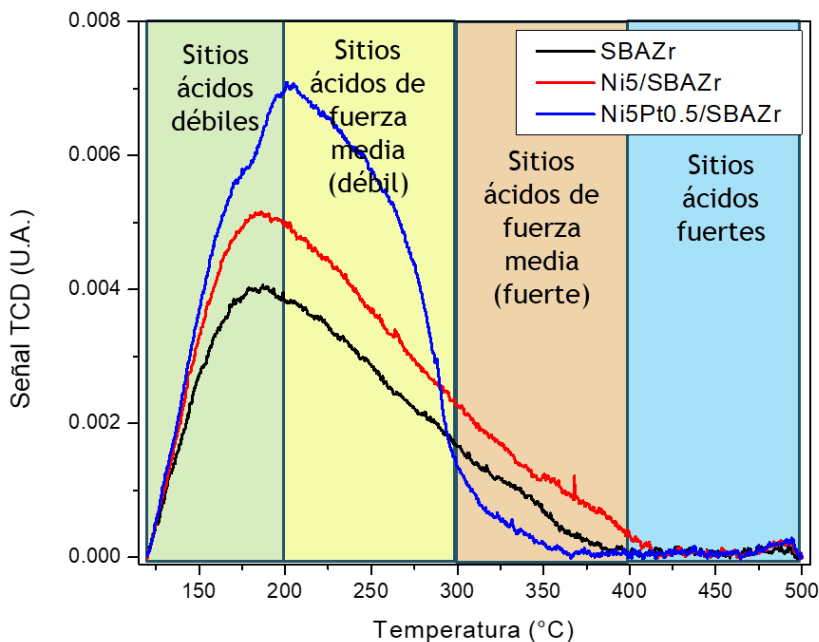


Figura 36. Perfiles de desorción de NH<sub>3</sub>.

En la [Tabla 11](#) se detallan las cantidades de sitios ácidos de diversas intensidades presentes en los materiales. Para cuantificar la cantidad de sitios ácidos de diferentes intensidades, se segmentaron los perfiles en cuatro zonas y se realizaron deconvoluciones. El software empleado para llevar a cabo estas deconvoluciones fue OriginPro. Las curvas obtenidas en las deconvoluciones fueron asignadas a distintos intervalos, en el intervalo de 120 a 200 °C se emplearon para cuantificar los sitios ácidos débiles, en el intervalo de 200 a 400 °C para determinar la cantidad de sitios ácidos de fuerza media (este intervalo se subdividió en dos subintervalos para llevar a cabo un análisis más detallado) y para los sitios ácidos fuertes se empleó el intervalo de 400 a 500 °C.

Tabla 11. Sitios ácidos determinados por TPD-NH<sub>3</sub>.

Muestra	Sitios ácidos débiles [μmol/ g]	Sitios ácidos de fuerza media-débil [μmol/ g]	Sitios ácidos de fuerza media-fuerte [μmol/ g]	Sitios ácidos fuertes [μmol/ g]	Sitios ácidos totales [μmol/ g]
SBAZr	175.3	150.7	39.5	4.3	369.8
Ni5/SBAZr	179.2	217.6	42.3	8.0	447.1
Ni5Pt0.5/SBAZr	329.9	250.0	19.9	2.9	602.8

Comparando los catalizadores, se destaca que el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr exhibe la mayor cantidad de sitios ácidos totales, alcanzando los 602.8 μmol/g. Específicamente, los sitios ácidos débiles y de fuerza media (débil) de catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr presentan cifras más elevadas en comparación con el catalizador Ni5/SBAZr, registrando valores de 329.9 μmol/g y 250 μmol/g, respectivamente, mientras que para el catalizador Ni5/SBAZr son de 179.2 μmol/g y 217.6 μmol/g. Asimismo, se observa que la introducción de níquel al soporte SBAZr conlleva un aumento en la cantidad de sitios ácidos débiles y de fuerza media, pasando de 175.3 a 179.2 μmol/g y de 150.7 a 217.6 μmol/g, siendo el incremento más pronunciado en los sitios ácidos de fuerza media (débil).

## 5.2. Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de hidrodeshidrogenación de la molécula modelo de anisol a tres distintas temperaturas (200, 250 y 280 °C). Los productos obtenidos a lo largo de la reacción fueron monitoreados mediante cromatografía de gases.

La conversión de anisol se determinó mediante la [ecuación 14](#):

$$\text{Conversión de Anisol (\%)} = \frac{C_{iAN} - C_{AN}}{C_{iAN}} * 100 \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde “C<sub>iAN</sub>” es la concentración inicial de anisol (mol/L) y “C<sub>AN</sub>” es la concentración de anisol (mol/L) en un tiempo de reacción (h). En la [Tabla 12](#) se presentan las conversiones de anisol obtenidas para los catalizadores Ni5/SBAZr y Ni5Pt0.5/SBAZr a distintos tiempos de reacción

(0.25, 1 y 6 h) para las diferentes temperaturas de reacción. Se observa que mayores conversiones de anisol se alcanzan con el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr que con el catalizador Ni5/SBAZr, lo que indica que el platino provoca un incremento en la actividad catalítica. Esta diferencia se observa en las reacciones efectuadas en todo el intervalo de las temperaturas estudiadas (200-280 °C).

Tabla 12. Conversiones de anisol obtenidas con los catalizadores a distintos tiempos de reacción.

Muestra	Conversión de Anisol [%]		
	0.25 h	1h	6h
Ni5/SBAZr (200°C)	21.6	23.7	40.4
Ni5/SBAZr (250°C)	23.1	41.7	83.8
Ni5/SBAZr (280°C)	27.6	58.1	92.9
Ni5Pt0.5/SBAZr (200°C)	21.0	55.0	94.3
Ni5Pt0.5/SBAZr (250°C)	57.2	84.6	98.8
Ni5Pt0.5/SBAZr (280°C)	62.1	84.1	98.7

En la [Figura 37](#) se exhiben los perfiles de conversión de anisol en función del tiempo de reacción a diversas temperaturas. Se destaca que el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr, representado en la [Figura 37 \(B\)](#), demostró ser globalmente más activo que su contraparte Ni5/SBAZr, ilustrada en la [Figura 37 \(A\)](#), logrando una conversión más elevada del anisol en las distintas evaluaciones catalíticas. La variación de la temperatura generó un aumento en la actividad para ambos catalizadores. Al analizar el catalizador monometálico Ni5/SBAZr, se observa que a medida que la temperatura aumenta, también lo hace la actividad. No obstante, se evidenció un comportamiento de desactivación en el perfil de la reacción llevada a cabo a 200 °C. Este cambio se registró de manera menos pronunciada en el catalizador bimetálico Ni5Pt0.5/SBAZr, donde los perfiles correspondientes a 250 y 280 °C exhiben actividades semejantes entre sí. El perfil

correspondiente a 200 °C muestra una menor actividad en comparación a los perfiles de 250 y 280 °C.

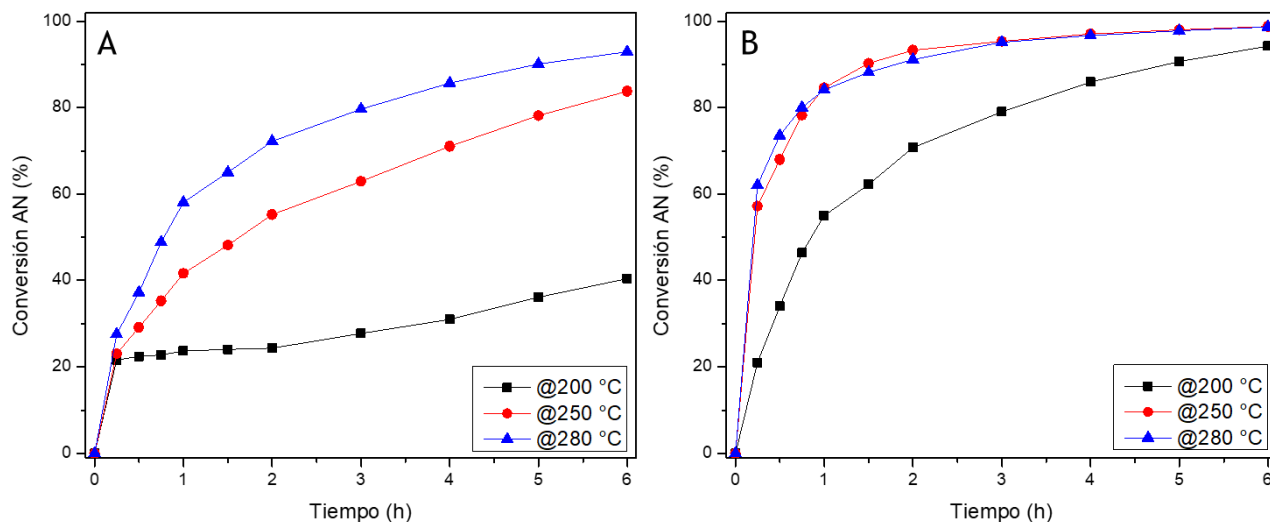


Figura 37. Conversiones de anisol en función del tiempo obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con catalizadores reducidos: (A) Ni5/SBAZr, (B) Ni5Pt0.5/SBAZr.

Para realizar un análisis de la actividad catalítica se calcularon las constantes cinéticas de velocidad y energías de activación aparentes, para lo cual se realizaron algunas consideraciones. Como se mencionó en el apartado de antecedentes, la hidroxigenación de anisol se describe mediante esquemas reaccionantes o conjuntos de reacciones formado por reacciones paralelas y consecutivas, una forma de obtener información para construir un esquema reaccionante es variar las condiciones de reacción, en este proyecto se varió la temperatura de reacción. En la [Figura 38](#) se presentan las gráficas de composición en función del tiempo de las reacciones realizadas con el catalizador Ni5/SBAZr. Se observa que el producto principal en las distintas reacciones es el ciclohexano. A 200 °C se observa que los posibles intermediarios en la reacción son ciclohexil metil éter y ciclohexanol, otros productos que se forman en las reacciones de este catalizador son, metil ciclohexano, dicitclohexilo, ciclohexeno, metil ciclopentano y ciclopentil metil ciclohexano. En las reacciones realizadas a 250 y 280 °C se observa que la producción de metilciclohexano incrementa.

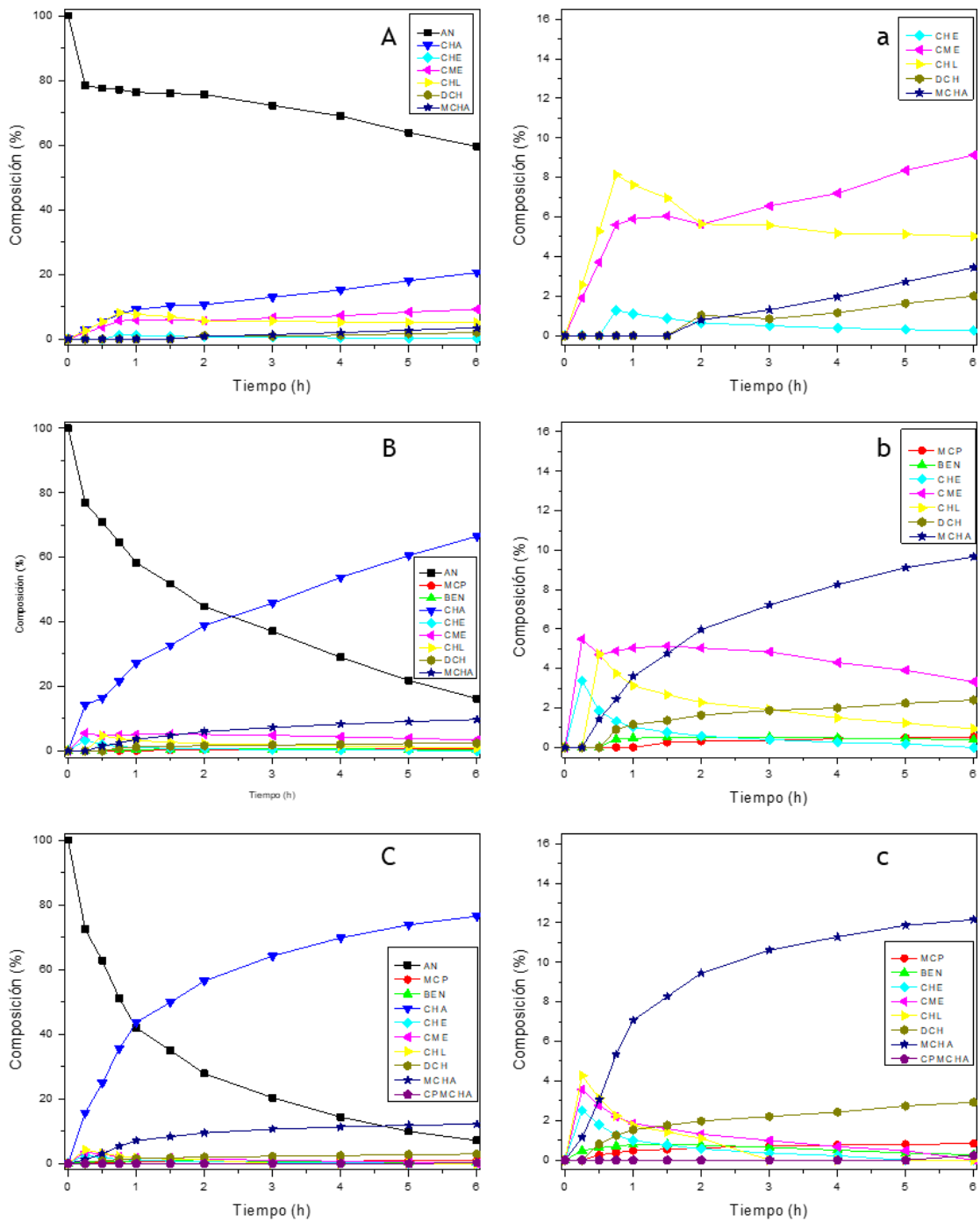


Figura 38. Perfiles de composición de la mezcla de reacción en función del tiempo obtenidos con el catalizador Ni5/SBAZr a (A,a) 200°C, (B,b) 250°C, (C,c) 280°C. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; DCH, diciclohexilo; MCHA, metil ciclohexano; CPMCH, ciclopentil metil ciclohexano.

A partir de los productos identificados en la evaluación catalítica del catalizador Ni5/SBAZr, se puede proponer un esquema reaccionante que involucra tres posibles rutas de reacción (Figura 39). En la primera, el anisol se transforma en el intermediario ciclohexil metil éter mediante la hidrogenación del anillo aromático, y luego el ciclohexil metil éter experimenta una reacción de desmetoxilación, lo que da como resultado la formación de ciclohexano. En la segunda ruta, el anisol sufre desmetilación e hidrogenación para convertirse en ciclohexanol, el cual posteriormente se deshidrata para producir ciclohexeno. A continuación, el ciclohexeno se hidrogena para formar ciclohexano. En la tercera ruta, se propone una isomerización intermedia que implica estructuras resonantes entre el orto- y para-cresol. En esta ruta, el anillo aromático del cresol se hidrogena y deshidrata para dar lugar al metilciclohexano. Además, la Figura 38 muestra algunos compuestos que se observaron en cantidades inferiores al 3%, como metilciclopentano, benceno, ciclopentil metilciclohexano y dicitclohexilo.

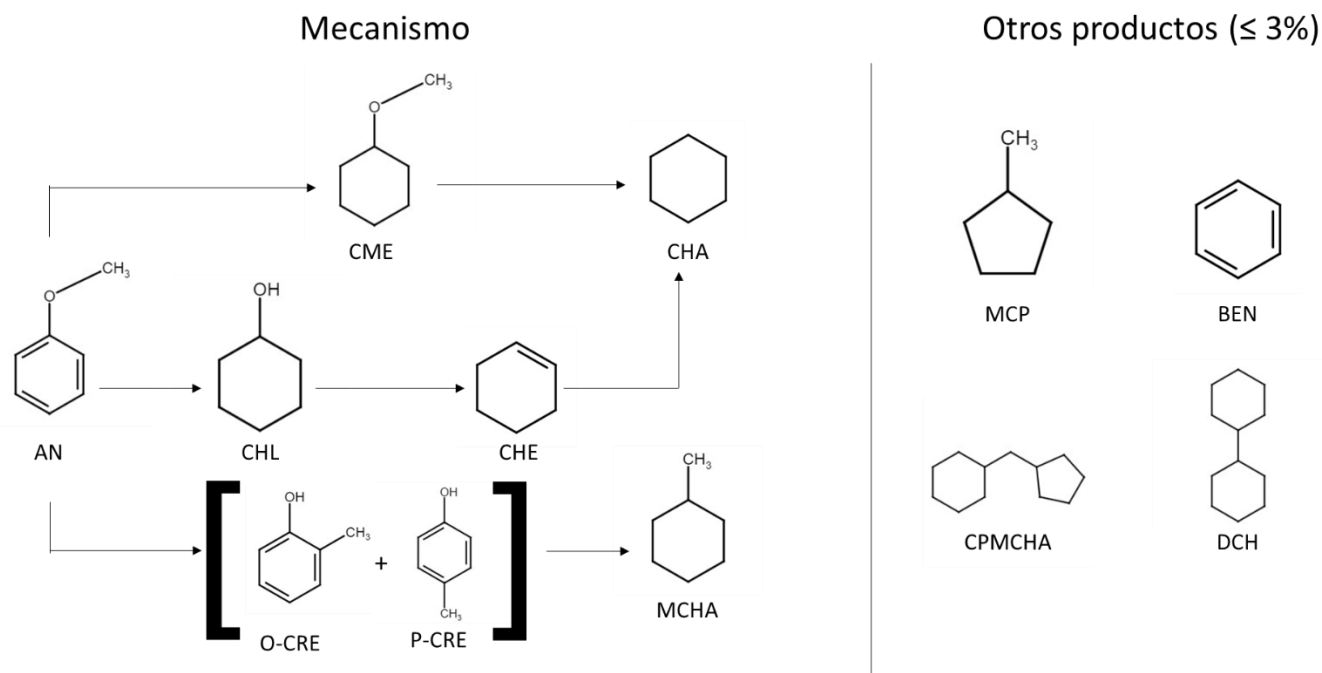


Figura 39. Esquema reaccionante propuesto para el catalizador Ni5/SBAZr. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; O- P- CRE, orto- para- cresol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano; CPMCH, ciclopentil metil ciclohexano.

En la Figura 40 se presentan los perfiles de composición en función del tiempo a distintas temperaturas para el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr. Se observa que en las reacciones realizadas

a 250 y 280°C el producto principal de la reacción es el ciclohexano, sin embargo, en la reacción realizada a 200°C se observa que el producto principal es el ciclohexil metil éter. Se observa que los intermediarios en las reacciones son ciclohexil metil éter y en menor cantidad ciclohexanol. Algunos otros compuestos observados son metil ciclopentano, benceno, ciclohexeno, dicitclohexilo y metil ciclohexano. Se observa que la producción de subproductos incrementa con la temperatura, sin embargo, estos no alcanzan a superar el 1% de composición en la mezcla.

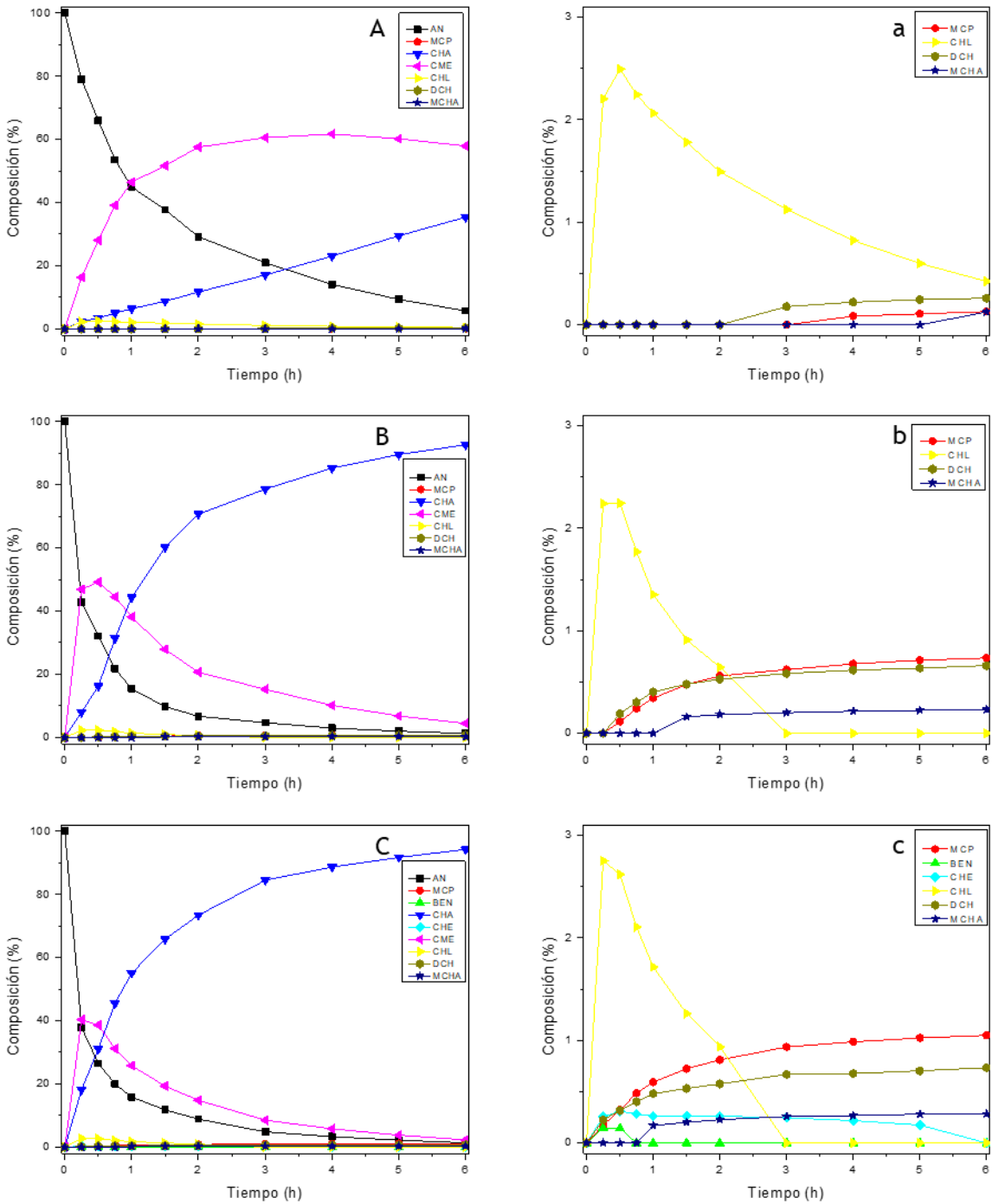


Figura 40. Perfiles de composición de la mezcla de reacción en función del tiempo obtenidos con el catalizador Ni<sub>5</sub>/SBAZr a (A) 200°C, (B) 250°C, (C) 280°C. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; DCH, diciclohexilo; MCHA, metil ciclohexano.



A partir de los productos identificados en la evaluación catalítica del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr, es posible plantear un esquema reaccionante que consta de dos posibles rutas de reacción (Figura 41). La primera ruta guarda similitud con la observada en el catalizador monometálico, en la cual el anisol se convierte en el intermediario ciclohexil metil éter mediante la hidrogenación del anillo aromático, seguido de una reacción de desmetoxilación que resulta en la formación de ciclohexano. En la segunda ruta, el anillo aromático del anisol sufre hidrogenación y, al mismo tiempo, desmetilación para transformarse en ciclohexanol. Posteriormente, el ciclohexanol se deshidrata para dar como resultado el ciclohexano. Además, la Figura 41 muestra algunos compuestos detectados en cantidades inferiores al 1%, tales como metilciclopentano, benceno, ciclohexeno, dicitclohexilo y metilciclohexano.

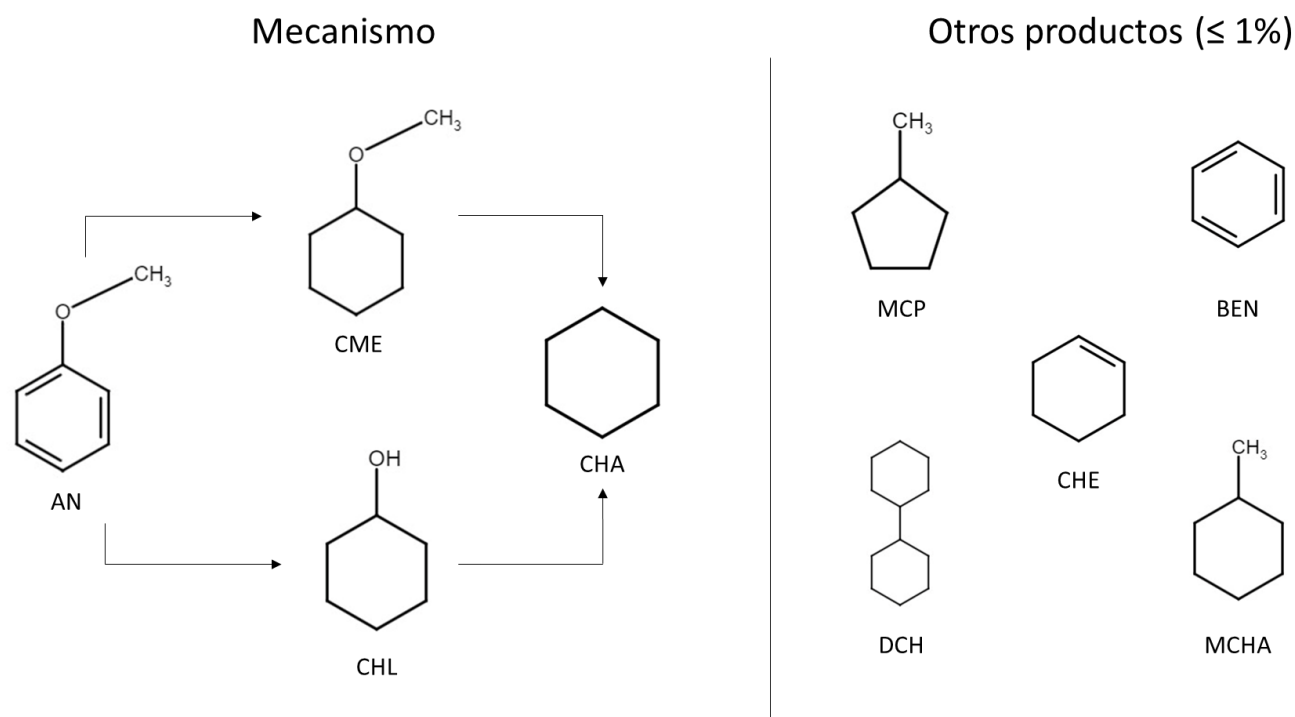
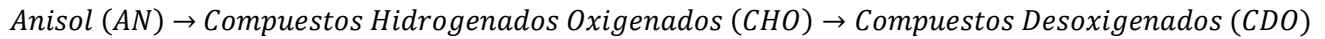


Figura 41. Esquema reaccionante propuesto para el catalizador Ni5/SBAZr. AN, anisol; CHA, ciclohexano; CHE, ciclohexeno; CME, ciclohexil metil éter; CHL, ciclohexanol; O- P- CRE, orto- para- cresol; DCH, dicitclohexilo; MCHA, metil ciclohexano.

En comparación, el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr tiene menor cantidad de subproductos a lo largo de las evaluaciones catalíticas. Cuando la reacción se efectúa a 200°C, se observa una mayor cantidad de ciclohexil metil éter (intermediario) en comparación al ciclohexano (producto desoxigenado). Cuando la reacción se realizó a temperaturas mayores a 250°C se favorece la

formación del producto desoxigenado (ciclohexano). El catalizador Ni5/SBAZr por su parte, produce principalmente ciclohexano, sin embargo, como se observó anteriormente las conversiones de anisol con este catalizador fueron menores.

Por los productos observados en los esquemas y con fin de determinar el comportamiento cinético de ambos catalizadores, se propone el siguiente esquema de reacción simplificado:



En el esquema anterior se proponen dos reacciones consecutivas que forman dos grupos de compuestos, el grupo de compuestos hidrogenados-oxigenados (CHO) se encuentra conformado por ciclohexil metil eter y ciclohexanol, y el grupo de compuestos desoxigenados se conforma por ciclohexano, metilciclohexano, ciclohexeno y dicitclohexilo. La primera reacción se refiere al proceso de hidrogenación del anillo aromático de anisol y una posible desmetilación. La segunda reacción involucra etapas de hidrogenación y deshidratación para formar los compuestos desoxigenados. Para determinar los parámetros cinéticos, se consideró que las reacciones siguen una cinética de reacciones de pseudo-primer orden para debido a que el hidrógeno se encuentra en un gran exceso, por lo que se considera constante la concentración de H<sub>2</sub> y la reacción es de orden cero para este reactivo. Por lo que el esquema presentado anteriormente se puede definir como una reacción consecutiva de primer orden:



$$r_{1AN} = -\frac{dC_{AN}}{dt} = k_1 C_{AN} \quad \text{Ecuación (15)}$$

$$r_{2CHO} = \frac{dC_{CHO}}{dt} = k_1 C_{AN} - k_2 C_{CHO} \quad \text{Ecuación (16)}$$

$$r_{2CDO} = \frac{dC_{CDO}}{dt} = k_2 C_{CHO} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Al resolver las ecuaciones anteriores para las concentraciones correspondientes se definieron las siguientes expresiones:

$$C_{AN} = C_{AN_0} * e^{-k_1 t} \quad \text{Ecuación (18)}$$

$$C_{CHO} = k_1 C_{AN_0} * \left[ \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad \text{Ecuación (19)}$$

$$C_{CDO} = \frac{C_{AN_0}}{k_2 - k_1} * [k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})] \quad \text{Ecuación (20)}$$

Para resolver el sistema de ecuaciones se empleó el método de mínimos cuadrados amortiguados, los ajustes se realizaron para todos los tiempos y se presentan en el Anexo 7. Los resultados obtenidos se reportan en la [Tabla 13](#).

*Tabla 13. Constantes de velocidad de reacción.*

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> /k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>
Ni5/SBAZr	200	0.11	0.45	4.24	0.29
Ni5/SBAZr	250	0.36	5.11	14.24	0.89
Ni5/SBAZr	280	0.69	18.56	26.73	0.95
Ni5Pt0.5/SBAZr	200	0.66	0.12	0.18	0.96
Ni5Pt0.5/SBAZr	250	2.38	0.95	0.40	0.97
Ni5Pt0.5/SBAZr	280	2.50	1.49	0.60	0.94

De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición de platino provoca un incremento en el valor de la constante cinética correspondiente a la reacción de hidrogenación (k<sub>1</sub>), consistente con los productos observados, ya que en las reacciones realizadas con el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr se observa mayor presencia del intermediario ciclohexil metil éter. Sin embargo, la adición de Pt provocó que la constante correspondiente a la reacción de desoxigenación (k<sub>2</sub>) disminuyera su valor, es decir, el catalizador monometálico desoxigena mejor lo cual se puede observar con la relación de k<sub>2</sub>/k<sub>1</sub>. Sin embargo, hay que recalcar que, aunque el catalizador monometálico presenta mejor actividad de desoxigenación este tiene menor conversión de anisol en comparación al catalizador bimetálico.

Con respecto a la selectividad, en la [Figura 42](#) se muestran los porcentajes de los productos mayoritarios obtenidos en las reacciones. Cuando la conversión de anisol es de 70% se observa que el catalizador Ni5/SBAZr es más selectivo hacia el ciclohexano que el catalizador

Ni5Pt0.5/SBAZr. Sin embargo, de acuerdo con las gráficas observadas en la [Figura 37](#) la conversión de 70% de anisol se alcanza en menor tiempo cuando se emplea el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr.

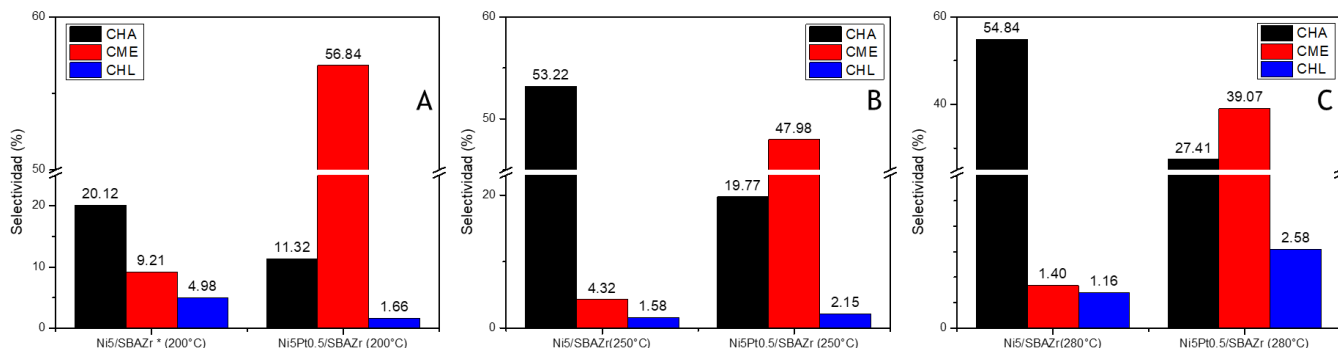


Figura 42. Productos mayoritarios a 70% de conversión de anisol (A) 200°C (B) 250°C, (C) 280°C.

En las gráficas de la [Figura 43](#) se observa que el catalizador Ni5/SBAZr es selectivo hacia ciclohexano para las tres temperaturas, en cambio el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr a 200 °C produce mayor cantidad de ciclohexil metil eter y cuando la reacción se efectúa a mayores temperaturas (250 y 280 °C) la selectividad es mucho mayor para el ciclohexano, siendo superior al 90%. De igual manera, se observa que al final de las 6 horas de reacción, el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr produce mayor cantidad de ciclohexano en comparación al catalizador Ni5/SBAZr.

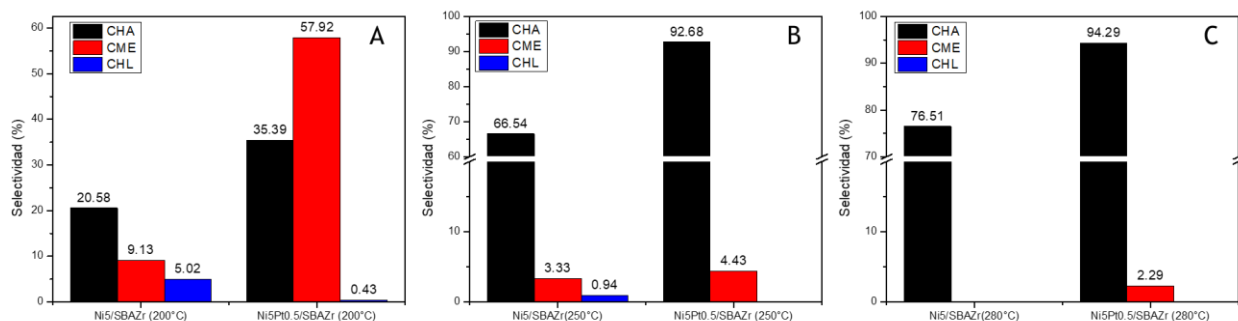


Figura 43. Productos mayoritarios a 6 horas de reacción (A) 200°C (B) 250°C, (C) 280°C.

A partir de las constantes cinéticas calculadas se determinaron las energías de activación aparentes, de las dos reacciones del esquema reaccionante propuesto, utilizando la ecuación de Arrhenius en su forma lineal ([ecuación 20](#)). La energía de activación es la energía mínima

necesaria para que una reacción se lleve a cabo. En el Anexo 8 se muestran los ajustes de la ecuación de Arrhenius para cada catalizador.

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A) \quad \text{Ecuación (21)}$$

Los resultados se detallan en la Tabla 14, revelando que el uso del catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr demanda una menor energía para las reacciones de hidrogenación y desoxigenación. Específicamente, se necesitan 12.32 kJ/mol y 29.83, respectivamente, en comparación con las reacciones llevadas a cabo con el catalizador Ni5/SBAZr. Además, se destaca que, según el esquema propuesto, la reacción de hidrogenación (reacción 1) demanda menos energía que la reacción de desoxigenación (reacción 2). Esta tendencia se mantiene consistente para ambos tipos de catalizadores, ya sean mono- o bimetálicos.

*Tabla 14. Energías de activación aparentes de las reacciones.*

Muestra	Ea <sub>1</sub> (kJ/mol)	Ea <sub>2</sub> (kJ/mol)	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Ni5/SBAZr	50.77	100.84	1.00	1.00
Ni5Pt0.5/SBAZr	38.45	71.01	0.91	0.97

## 6. Discusión de resultados

En el presente trabajo se realizó la síntesis del soporte SBA-15, que posteriormente se modificó injertando zirconia para obtener el soporte SBAZr. El soporte SBAZr fue empleado para preparar un catalizador monometálico de 5% en peso de Ni, Ni5SBAZr, y un catalizador bimetálico de níquel 5% en peso - platino 0.5% en peso, Ni5Pt0.5/SBAZr, mediante el método de impregnación y coimpregnación incipiente húmeda, respectivamente. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas, y se evaluó el desempeño de los catalizadores reducidos en la reacción de hidrodesoxigenación de anisol.

Mediante la caracterización por fisisorción de nitrógeno se observó que la presencia de zirconia en el soporte SBA-15 provocó una disminución en las propiedades texturales: área superficial específica ( $S_{BET}$ , 239 m<sup>2</sup>/g), volumen de poro ( $V_P$ , 0.41 cm<sup>3</sup>/g) y diámetro de poro ( $D_{p_{ADS-DES}}$ , 0.4 nm) indicando que la zirconia se deposita en la superficie de soporte y dentro de los poros de éste. Las propiedades de los microporos de igual forma se vieron afectadas, el área de microporos ( $S_{micro}$ ) y el volumen de microporos ( $V_{P_{micro}}$ ) disminuyeron 20 m<sup>2</sup>/g y 0.8 cm<sup>3</sup>/g con la adición de zirconia al soporte base SBA-15. La adición de las fases activas (níquel y níquel-platino) provocó que las propiedades texturales  $S_{BET}$ ,  $V_P$  y  $D_{p_{ADS-DES}}$  disminuyeran en comparación con el soporte SBAZr, para el catalizador Ni5/SBAZr los cambios fueron 48 m<sup>2</sup>/g, 0.6 cm<sup>3</sup>/g y 0.2 nm respectivamente; en cambio para el catalizador Ni5Pt0.5/SBAZr se obtuvieron disminuciones de 18 m<sup>2</sup>/g, 0.6 cm<sup>3</sup>/g y 0.1 nm respectivamente, todos estos cambios se atribuyeron al taponamiento de los canales porosos del soporte por las especies de níquel y/o platino.

Las propiedades estructurales del soporte SBA-15 también fueron ligeramente modificadas por la incorporación de zirconia, el espesor de pared se incrementó en 0.2 nm para el soporte SBAZr, lo que indica que la zirconia forma un recubrimiento en las paredes de los mesoporos del soporte de sílice. Los catalizadores presentaron los picos característicos de un arreglo hexagonal de poros cilíndricos (LA-XRD), el cual se pudo observar también mediante la caracterización de HRTEM. El valor del espesor de pared de los materiales fue aproximadamente de 3.6 nm lo que entra en el rango reportado para materiales tipo SBA-15 (3-6 nm) por lo que la incorporación de zirconia, níquel y platino no modifica las propiedades mecánicas de manera significativa.

En el patrón de difracción de rayos X de polvos del soporte SBAZr no se observaron fases adicionales a la banda ancha, característica de la sílice amorfa, indicando que la zirconia se depositó sobre la superficie de manera uniforme sin formar cristales de  $ZrO_2$ . Esto se puede observar de igual forma en los mapeos de SEM-EDX en los que no se observó ninguna aglomeración de  $ZrO_2$  en la superficie del soporte. Los patrones de difracción correspondientes a los catalizadores presentaron señales correspondientes a diferentes especies de níquel (óxido de níquel y níquel metálico) y platino. Los catalizadores oxidados presentaron las señales correspondientes a la fase cristalina del óxido de níquel en forma cúbica, en el catalizador bimetálico de Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr se observó una fase adicional correspondiente al Pt en forma cúbica; la presencia de platino provocó que el tamaño de cristal de óxido de níquel disminuyese su tamaño ligeramente. Por otra parte, los catalizadores reducidos presentaron señales correspondientes a distintas especies de níquel. En el catalizador Ni<sub>5</sub>/SBAZr se observaron las señales atribuidas al óxido de níquel en forma cúbica, mientras que no se pudo detectar las señales correspondientes al Ni metálico reducido. Esto puede deberse a la interacción fuerte entre las especies de Ni oxidado y el óxido de zirconio del soporte lo que provoca un aumento en las temperaturas de reducción de Ni que van de 300 a 700 °C (TPR). En cambio, el catalizador Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr presentó una única señal correspondiente al níquel cúbico (Ni<sup>0</sup>), esto indica que la presencia de platino favorece la reducción del níquel ya que el Pt es conocido por su habilidad de activación de hidrógeno.

De acuerdo con los mapeos de la caracterización SEM-EDX del soporte SBAZr, la zirconia se encuentra dispersa de manera homogénea sobre la superficie del soporte SBA-15. Mediante el análisis químico de EDX se determinó que la carga experimental de óxido de zirconio fue cercana al 16% en peso. De igual forma los mapeos de los catalizadores mostraron que no existen aglomeraciones de los metales níquel y platino sobre el soporte, es decir, se distribuyeron de manera uniforme sobre el soporte. Mediante el análisis químico de los catalizadores se determinó que las cargas reales experimentales de níquel y platino fueron muy cercanas a las teóricas esperadas, por lo que los métodos de síntesis impregnación y coimpregnación incipiente húmeda de los catalizadores Ni<sub>5</sub>/SBAZr y Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr, respectivamente, fueron adecuados.

En los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se observó que el soporte SBAZr presentó dos tipos de señales atribuibles a las especies de  $Zr^{4+}$ , la primera atribuida a la transferencia de cargas del ligante al metal entre el  $O^{2-}$  y el  $Zr^{4+}$  altamente disperso en configuración tetraédrica y la segunda señal que se atribuye a las nanopartículas del  $ZrO_2$  dispersas en el soporte. Los catalizadores presentan tres señales características del  $Ni^{2+}$  en coordinación octaédrica y de acuerdo con las energías de borde de absorción el platino provoca que la dispersión del óxido de níquel disminuya ligeramente.

El tamaño de nanopartículas metálicas en los catalizadores es importante debido a que de éste depende la superficie disponible para que se lleve a cabo la reacción. Tanto en la caracterización de catalizadores reducidos por difracción de rayos X de polvos con la determinación del tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer, como en los tamaños de partículas determinados por HRTEM, se observó que la adición de platino provoca una disminución en el tamaño de la fase activa de Ni metálico. Adicionalmente, en la caracterización de reducción a temperatura programada se observó que la adición de platino provoca que la temperatura de reducción y el intervalo de reducción disminuyan, provocando que el grado de reducción del catalizador bimetalico sea mayor en comparación al catalizador monometálico.

En la reacción de hidroxigenación de anisol, el catalizador que presentó mayor actividad a distintas temperaturas fue el  $Ni_5Pt_{0.5}/SBAZr$ . Sin embargo, el catalizador monometálico de  $Ni_5/SBAZr$  presentó mayor selectividad inicial en la reacción hacia ciclohexano en comparación al catalizador  $Ni_5Pt_{0.5}/SBAZr$  lo que se observa en las gráficas de distribución de productos (Figuras 38 y 40). En las mismas gráficas, se evidencia que el catalizador monometálico genera un mayor número de subproductos en comparación con el catalizador bimetalico, lo cual se tuvo en cuenta al proponer los esquemas de reacción. El esquema propuesto para el catalizador  $Ni_5Pt_{0.5}/SBAZr$  (Figura 41) incluye dos posibles rutas para la formación de ciclohexano, que es el producto principal, estas rutas involucran la hidrogenación y la desmetilación del anillo aromático. En cambio, el esquema reaccionante del catalizador  $Ni_5/SBAZr$  (Figura 39), además de las rutas mencionadas, propone una tercera vía que implica una isomerización, dando como resultado el producto final, el metilciclohexano. Además, debido a los productos observados, se sugiere que, en la segunda ruta como paso intermedio se produce



la deshidratación del ciclohexanol, lo que conduce a la formación de ciclohexeno, el cual posteriormente se hidrogena para dar lugar al ciclohexano.

Para determinar los parámetros cinéticos se realizó una simplificación de los esquemas reaccionantes de hidredesoxigenación de anisol a partir de los productos observados, donde se propuso que el proceso ocurre mediante dos reacciones consecutivas de pseudo-primer orden, la primera reacción corresponde a la hidrogenación del anillo aromático de anisol para producir ciclohexil metil éter y ciclohexanol, estos compuestos se agruparon en un grupo denominado como “Compuestos Hidrogenados-Oxigenados (CHO)”; la segunda etapa correspondiente a las reacciones de desoxigenación mediante la desmetoxilación, hidratación o hidrogenólisis de los intermediarios para formar ciclohexano, ciclohexeno, metilciclohexano y dicitclohexilo, este grupo de compuestos se denominarán como “Compuestos desoxigenados (CDO)”. De acuerdo con las constantes cinéticas de velocidad, el catalizador Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr incrementa la velocidad de producción de productos intermediarios en comparación al catalizador Ni<sub>5</sub>/SBAZr, en cambio el catalizador monometálico promueve la formación de productos desoxigenados. Estos resultados se pueden explicar considerando que los catalizadores preparados en el presente trabajo son bifuncionales que combinan la función metálica con la función ácida. La función metálica participa en las primeras etapas de la reacción, donde ocurre la hidrogenación del anillo aromático de anisol con la formación de productos saturados oxigenados (CME y CHL). En su turno, la función ácida se requiere para las etapas de la reacción que comprenden la ruptura de los enlaces carbono-oxígeno (C-O) e isomerización del anisol (en el caso del catalizador monometálico de Ni). Para obtener una actividad y selectividad altas, el catalizador bifuncional debe tener un balance correcto entre las dos funcionalidades metálica y ácida. De acuerdo con los resultados de la caracterización de los catalizadores preparados, el catalizador monometálico de Ni<sub>5</sub>/SBAZr tuvo baja participación de las especies metálicas reducidas en la hidrogenación del anisol debido a que las especies de NiO no se redujeron completamente durante la activación del catalizador a 400 °C durante 4 horas (TPR, XRD). Pero al mismo tiempo este catalizador tuvo una buena participación de los sitios ácidos del soporte y del NiO no reducido en las etapas de desoxigenación de los intermediarios oxigenados. De acuerdo con los resultados de TPD de amoniaco, el catalizador monometálico de Ni<sub>5</sub>/SBAZr presentó una cantidad de sitios ácidos medio-fuertes y fuertes significativamente mayor que su análogo bimetálico de Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr (Figura 36 y Tabla 11). Por otro lado, el catalizador bimetálico

de Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr mostró una buena reducción de las especies oxidadas de níquel debido a la presencia del platino (XRD), lo que resultó en una actividad mayor en las reacciones de hidrogenación de anisol (constante de velocidad  $k_1$ , [Tabla 13](#)). Sin embargo, este catalizador tuvo una cantidad baja de los sitios ácidos medio-fuertes y fuertes, lo que no le permitió desoxigenar efectivamente a los intermediarios oxigenados (CME, principalmente). Del análisis anterior, se puede concluir que la estrategia para el desarrollo de nuevos catalizadores bifuncionales para las reacciones de HDO se encuentra en la optimización de ambas funciones (metálica y ácida) del catalizador para obtener un buen desempeño catalítico en diferentes etapas de la hidroxigenación. Así, en el caso de los catalizadores monometálicos de Ni se requiere mejorar la reducción de las especies metálicas oxidadas, mientras que para los catalizadores bimetálicos de NiPt es necesario incrementar la cantidad de sitios ácidos medios y fuertes para promover la funcionalidad ácida y mejorar la ruptura de los enlaces C-O en los intermediarios de la reacción, es decir, aumentar el valor de la constante de velocidad  $k_2$  ([Tabla 13](#)).

Finalmente, en cuanto al papel del platino en el catalizador bimetálico, las energías de activación aparentes calculadas con base en las constantes cinéticas determinadas a diferentes temperaturas de reacción ([Tabla 14](#)) mostraron que la incorporación del Pt en el catalizador de Ni produjo una disminución significativa de ambas energías de activación: de la hidrogenación del anillo aromático de anisol y de la desoxigenación de los intermediarios saturados oxigenados. Cabe mencionar que este efecto fue obtenido con la cantidad del platino relativamente pequeña (0.5 % en peso), lo que apunta a que también es interesante estudiar a los catalizadores bimetálicos de NiPt de diferentes relaciones metálicas.

## 7. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de un soporte tipo SBA-15 modificado con zirconia mediante el método de injertado químico. Las distintas caracterizaciones del soporte SBAZr revelaron que la incorporación de zirconia no comprometió de manera significativa la estructura y el arreglo de poros cilíndricos inherentes al soporte SBA-15. Las propiedades texturales ( $S_{BET}$ ,  $V_P$ ,  $D_P$ ) evidenciaron el depósito de zirconia en la superficie y paredes de los mesoporos, siendo el incremento en el espesor de pared, calculado en LA - XRD, una indicación adicional de este proceso. Los mapeos de elementos confirmaron una distribución uniforme de zirconia en la superficie, y los patrones de difracción de rayos X de polvos no mostraron fases adicionales a la sílice amorfa, excluyendo la aglomeración de zirconia en el soporte.

En la fase de preparación y caracterización de los catalizadores, un catalizador monometálico de níquel (5% en peso) y un catalizador bimetálico de níquel - platino (5% en peso y 0.5% en peso, respectivamente), los resultados obtenidos por SEM-EDX respaldaron la eficacia de los métodos de impregnación y coimpregnación incipiente húmeda, logrando cargas similares a las teóricas y, de acuerdo con los mapeos, el níquel y el platino están correctamente dispersos en el soporte. La incorporación de níquel y platino no comprometió el arreglo hexagonal de poros, según los picos característicos observados en la caracterización de LA-XRD. No obstante, se observó una disminución en las propiedades texturales de los catalizadores en comparación con el soporte SBAZr, atribuyéndose estos cambios al taponamiento de los canales mesoporosos por especies de níquel y/o platino.

El estudio detallado de partículas mediante HRTEM demostró que la adición de platino tuvo un impacto significativo en el tamaño de las partículas de fase activa de níquel. Este efecto se corroboró en los tamaños de cristal de Ni metálico determinados mediante la ecuación de Scherrer en XRD de polvos, tanto para los catalizadores oxidados como para los catalizadores reducidos. Adicionalmente, los estudios de TPR sugirieron que la presencia de platino en el catalizador bimetálico facilita la reducción de las especies de óxido de níquel.

La evaluación catalítica en la hidrodeshidrogenación de anisol reveló que el catalizador bimetálico de Ni<sub>5</sub>Pt<sub>0.5</sub>/SBAZr exhibió, en general, una mayor actividad en comparación con el cata-

lizador monometálico de Ni<sub>5</sub>/SBAZr. Los perfiles de conversión de anisol reflejaron un incremento pronunciado conforme aumentaba la temperatura de reacción, siendo este efecto más notorio en el catalizador monometálico.

El seguimiento de los productos intermediarios al variar la temperatura permitió proponer un esquema reaccionante detallado de la hidrodeshidrogenación de anisol para ambos catalizadores. El catalizador monometálico demostró una mayor selectividad hacia el producto desoxigenado (CHA), con posibles intermediarios como el ciclohexil metil éter (CME) y el ciclohexanol (CHL). Por otro lado, el catalizador bimetálico mostró una producción inicial del intermediario hidrogenado (CME), y a medida que aumentaba la temperatura, la producción de ciclohexano (CHA) se incrementaba, con la presencia de ciclohexanol solo al inicio de las tres reacciones (200, 250 y 280 °C).

La observación de los productos permitió simplificar los esquemas de hidrodeshidrogenación de anisol a dos reacciones consecutivas de pseudo-primer orden. En estas reacciones, el anisol se hidrogena y desmetila para formar un grupo de "Compuestos Hidrogenados-Oxigenados (CHO)", los cuales se desoxigenan para dar lugar al grupo de "Compuestos Desoxigenados (CDO)". A partir de este esquema, se calcularon las constantes cinéticas, evidenciando que la constante de velocidad de hidrogenación ( $k_1$ ) para el catalizador monometálico fue menor que la constante de desoxigenación ( $k_2$ ), mientras que para el catalizador bimetálico de NiPt fue lo contrario. La adición de Pt al catalizador de Ni demostró disminuir las energías de activación de ambas reacciones propuestas.

## 8. Bibliografía

- [1]. *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero INEGYCEI 2020-2021*. (2023, Agosto 1). Gobierno de México. <https://datos.gob.mx/busca/dataset/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-inegycei/resource/d202a24f-cc1f-46d2-80e8-5d3389e92378>
- [2]. Subsecretaría de Planeación y Transición Energética Dirección General de Planeación e Información Energéticas. (2022). *Balance Nacional de Energía* (pp. 48-80). Secretaría de Energía.
- [3]. Silva Rodríguez de San Miguel, J. A. (2019). Energía renovable en México: Retos y oportunidades. *Revista Espacios*, 40(25), pp. 29-44. ISSN 0798 1015
- [4]. Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., Tiffany, D. (2006). Environmental, Economic, and Energetic Costs and Benefits of Biodiesel and Ethanol Biofuels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(30), pp. 11206–11210. <https://doi.org/10.1073/pnas.0604600103>
- [5]. Lee, H. V., Hamid, S. B. A., Zain, S. K. (2014). Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *The Scientific World Journal*, 2014, 1–20. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>
- [6]. Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), pp. 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- [7]. Howard, R. L., Abotsi, E. L. J. R., Van Rensburg, E. J., Howard, S. (2003). Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of biotechnology*, 2(12), pp. 602-619. ISSN 1684 5315
- [8]. Ochoa-Hernández, C., Yang, Y., Pizarro, P., de la Peña O'Shea, V. A., Coronado, J. M., Serrano, D. P. (2013). Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. *Catalysis Today*, 210, pp. 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.002>
- [9]. Navarro Laboulais, J., Cuartas Uribe, B., Ortega Navarro, E., Fuentes Durá, P., Abad Sempere, A. (2017). *Cinética Química y Catálisis. Vol. 1 Modelos cinéticos en sistemas homogéneos*. (1ra ed., pp. 3–14). Universitat Politècnica de Valencia. ISBN 978-84-9048-561-3
- [10]. Kakaei, K., Esrafil, M. D., Ehsani, A. (2019). Introduction to Catalysis. *Interface Science and Technology*, 27, pp. 1-21. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814523-4.00001-0>
- [11]. Suresh, S., S. Sundaramoorthy. (2014). *Green Chemical Engineering*. CRC Press.
- [12]. Santen, van. (2017). *Modern Heterogeneous Catalysis*. John Wiley & Sons.
- [13]. Farrauto, R. J., Dorazio, L., Bartholomew, C. H. (2016). *Introduction to catalysis and industrial catalytic processes*. Wiley.

- [14]. I Chorkendorff, Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim Wiley-Vch Gmbh & Co. Kгаа.
- [15]. Ramos Castellanos, P., Ramos Criado, P. A. (2002). *Medio ambiente, calidad ambiental* (p. 356). Universidad de Salamanca.
- [16]. Parshall, G. W., Ittel, S. D. (1992). *Homogeneous Catalysis*. Wiley-Interscience.
- [17]. Misono, M., Nojiri, N. (1990). Recent progress in catalytic technology in japan. *Applied Catalysis*, 64, pp. 1-30. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81550-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81550-X)
- [18]. Leeuwen, van. (2006). *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. Springer Science & Business Media.
- [19]. Cook, E. (1926). Peregrine Phillips, the Inventor of the Contact Process for Sulphuric Acid. *Nature*, 117(2942), pp. 419-421. <https://doi.org/10.1038/117419a0>
- [20]. Boudart, M. (1985). Heterogeneous catalysis by metals. *Journal of Molecular Catalysis*, 30(1-2), pp. 27-38. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)80014-6)
- [21]. Brown, T. L., H Eugene Lemay, Bruce Edward Bursten, Murphy, C. J., Woodward, P. M., Elizabeth, A. (2014). *Química: la ciencia central*. Pearson Educación.
- [22]. Petrucci, R. H., F Geoffrey Herring, Madura, J. D., Bissonnette, C. (2011). *Química general* (10ma. ed.). Pearson/Prentice Hall.
- [23]. Gonzo, E. (2011). *Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea* (1ra Edición, p. 77). EUNSA – Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- [24]. Niemantsverdriet, J. W., Nieuwenhuys, B. E. (n.d.). Catalysis And Surface Science [Review of Catalysis And Surface Science]. CATALYSIS.
- [25]. Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M., Zhou, N. (2014). Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, pp. 1-45. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6_1)
- [26]. Payen, E., R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot. (1994). Morphology Study of MOS<sub>2</sub>- and WS<sub>2</sub>-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy. *Journal of Catalysis*, 147(1), pp. 123-132. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1122>
- [27]. Ninh, T. K. T., Massin, L., Laurenti, D., Vrinat, M. (2011). A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), pp. 29-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.019>

- [28]. Bergwerff, J. A., Jansen, M. L., Leliveld, B., Visser, T. D., Jong, Weckhuysen, B. M. (2006). Influence of the preparation method on the hydrotreating activity of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates: A Raman microspectroscopy study on the genesis of the active phase. *Journal of Catalysis*, 243(2), pp. 292–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.022>
- [29]. Sun, M., Nicosia, D., Prins, R. (2003). The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. *Catalysis Today*, 86(1-4), pp. 173-189. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(03\)00410-3](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(03)00410-3)
- [30]. Hong, Y. K., Lee, D. W., Eom, H. J., Lee, K. Y. (2014). The catalytic activity of Pd/WO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrodeoxygenation of guaiacol. *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 150-151, 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.045>
- [31]. Ballesteros-Plata, D., Infantes-Molina, A., M. Rodríguez-Cuadrado, Rodríguez-Aguado, E., Braos-García, P., & Rodríguez-Castellón, E. (2017). Incorporation of molybdenum into Pd and Pt catalysts supported on commercial silica for hydrodeoxygenation reaction of dibenzofuran. *Applied Catalysis A-General*, 547, pp. 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.034>
- [32]. Zhang, X., Tang, W., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L. (2017). Hydrocarbons Production from Lignin-derived Phenolic Compounds over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst. *Energy Procedia*, 105, pp. 518-523. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.350>
- [33]. Yamada, T., Zhou, H., Asai, K., Honma, I. (2002). Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. *Materials Letters*, 56(1-2), pp. 93-96. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)00424-x](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00424-x)
- [34]. Carballo Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* (p. 5). Universidad Nacional de Colombia.
- [35]. Yang, L., Qi, Y., Yuan, X., Shen, J., Kim, J. (2005). Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1-2), pp. 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.11.024>
- [36]. He, Z., Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*, 1. <https://doi.org/10.2478/cse-2012-0004>
- [37]. Zhao, D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 279(5350), pp. 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [38]. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), pp. 6024-6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>

- [39]. Schüth., F. (2001). Ordered mesoporous materials — State of the art and prospects. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, pp. 1-12. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)81182-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)81182-4)
- [40]. Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), pp. 200-216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- [41]. Akinjokun, A. I., Ojumu, T. V., Ogunfowokan. A. (2016). Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. *InTech EBooks*. <https://doi.org/10.5772/63463>
- [42]. Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A. (2008). Biofuels: a technological perspective. *Energy & Environmental Science*, 1(5), p. 542. <https://doi.org/10.1039/b807094f>
- [43]. Seh, Z. W., Kibsgaard, J., Dickens, C. F., Chorkendorff, I., Nørskov, J. K., Jaramillo, T. F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 355(6321). <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>
- [44]. Alalwan, H. A., Mason, S. E., Grassian, V. H., Cwiertny, D. M. (2018).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion: An Integrated Materials Characterization Approach to Understanding Oxygen Carrier Performance, Reduction Mechanism, and Particle Size Effects. *Energy & Fuels*, 32(7), pp. 7959-7970. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01539>
- [45]. Alalwan, H. A., Cwiertny, D. M., Grassian, V. H. (2017). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as oxygen carriers for chemical looping combustion: A materials characterization approach to understanding oxygen carrier performance. *Chemical Engineering Journal*, 319, pp. 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.134>
- [46]. Saladini, F., Patrizi, N., Pulselli, F. M., Marchettini, N., Bastianoni, S. (2016). Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, pp. 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.073>
- [47]. Rodionova, M. V., Poudyal, R. S., Tiwari, I., Voloshin, R. A., Zharmukhamedov, S. K., Nam, H. G., Zayadan, B. K., Bruce, B. D., Hou, H. J. M., Allakhverdiev, S. I. (2017). Biofuel production: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), pp. 8450-8461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.125>
- [48]. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), pp. 578-597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- [49]. Singh, A., Olsen, S. I., Pant, D. (2013). Importance of Life Cycle Assessment of Renewable Energy Sources. *Life Cycle Assessment of Renewable Energy Sources*, pp. 1-11. [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5364-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5364-1_1)



- [50]. Trabelsi, A. B. H., Zaafour, K., Baghdadi, W., Naoui, S., Ouerghi, A. (2018). Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process. *Renewable Energy*, 126, pp. 888-896. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.002>
- [51]. Salinas Callejas, E., Gasca Quezada, V. (2009). Los biocombustibles. *El Cotidiano*, 157, pp. 75-82. <https://www.redalyc.org/pdf/325/32512739009.pdf>
- [52]. Nygaard, I., Dembelé, F., Daou, I., Mariko, A., Kamissoko, F., Coulibaly, N., Borgstrøm, R. L., Bruun, T. B. (2016). Lignocellulosic residues for production of electricity, biogas or second generation biofuel: A case study of technical and sustainable potential of rice straw in Mali. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, pp. 202-212. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.023>
- [53]. Alalwan, H. A., Abbas, M. N., Abudi, Z. N., Alminshid, A. H. (2018). Adsorption of thallium ion (Tl<sup>3+</sup>) from aqueous solutions by rice husk in a fixed-bed column: Experiment and prediction of breakthrough curves. *Environmental Technology & Innovation*, 12, pp. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.07.001>
- [54]. Westensee, D. K., Rumbold, K., Harding, K. G., Sheridan, C. M., van Dyk, L. D., Simate, G. S., Postma, F. (2018). The availability of second generation feedstocks for the treatment of acid mine drainage and to improve South Africa's bio-based economy. *Science of the Total Environment*, 637-638, pp. 132-136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.410>
- [55]. LeBauer, D., Kooper, R., Mulrooney, P., Rohde, S., Wang, D., Long, S. P., Dietze, M. C. (2017). BETYdb: a yield, trait, and ecosystem service database applied to second-generation bioenergy feedstock production. *GCB Bioenergy*, 10(1), pp. 61-71. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12420>
- [56]. Ravindran, R., Jaiswal, A. K. (2016). A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 199, pp. 92-102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>
- [57]. Sadeek, S. A., Negm, N. A., Hefni, H. H. H., Wahab, M. M. A. (2015). Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, pp. 400-409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
- [58]. Alalwan, H. A., Alminshid, A. H., Aljaafari, H. A. S. (2019). Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renewable Energy Focus*, 28, pp. 127-139. <https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.12.006>
- [59]. Campelo, J., Luque, R., Clark, J., Sze, C., Wilson, K. (2016). *Handbook of Biofuels Production* (p. 659). Cambridge Elsevier Science & Technology Ann Arbor, Michigan Proquest.
- [60]. Ganduglia, F., León, J. G., Gasparini, R., Rodríguez, M. E., Huarte, G. J., Estrada, J., Filgueiras, E. (2009). *Manual de Biocombustibles* (p. 206). ARPEL.

- [61]. Leong, W.-H., Lim, J.-W., Lam, M.-K., Uemura, Y., Ho, Y.-C. (2018). Third generation biofuels: A nutritional perspective in enhancing microbial lipid production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, pp. 950-961. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.066>
- [62]. Uduman, N., Qi, Y., Danquah, M. K., Hoadley, A. F. A. (2010). Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), pp. 935-940. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.046>
- [63]. Shah, S. H., Raja, I. A., Mahmood, Q., Pervez, A. (2016). Improvement in lipids extraction processes for biodiesel production from wet microalgal pellets grown on diammonium phosphate and sodium bicarbonate combinations. *Bioresource Technology*, 214, pp. 199-209. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.036>
- [64]. Bhatnagar, A., Chinnasamy, S., Singh, M., Das, K. C. (2011). Renewable biomass production by mixotrophic algae in the presence of various carbon sources and wastewaters. *Applied Energy*, 88(10), pp. 3425-3431. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.064>
- [65]. Hoh, D., Watson, S., Kan, E. (2016). Algal biofilm reactors for integrated wastewater treatment and biofuel production: A review. *Chemical Engineering Journal*, 287, pp. 466-473. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.062>
- [66]. Azizi, K., Keshavarz Moraveji, M., Abedini Najafabadi, H. (2018). A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, pp. 3046-3059. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.033>
- [67]. Vassilev, S. V., Vassileva, C. G. (2016). Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel*, 181, pp. 1-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>
- [68]. Cuellar-Bermudez, S. P., Garcia-Perez, J. S., Rittmann, B. E., Parra-Saldivar, R. (2015). Photosynthetic bioenergy utilizing CO<sub>2</sub>: an approach on flue gases utilization for third generation biofuels. *Journal of Cleaner Production*, 98, pp. 53-65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.034>
- [69]. Sikarwar, V. S., Zhao, M., Fennell, P. S., Shah, N., Anthony, E. J. (2017). Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, pp. 189-248. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.04.001>
- [70]. Abdullah, B., Syed Muhammad, S. A. F., Shokravi, Z., Ismail, S., Kassim, K. A., Mahmood, A. N., Aziz, M. M. A. (2019). Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, pp. 37-50. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.018>
- [71]. Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), pp. 1357-1378. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(00)00137-0)

- [72]. Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), pp. 3147-3157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>
- [73]. Czernik, S., Bridgwater, A. V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18(2), pp. 590-598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- [74]. Jahirul, M., Rasul, M., Chowdhury, A., Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis — A Technological Review. *Energies*, 5(12), pp. 4952-5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- [75]. Porpatham, E., Ramesh, A., Nagalingam, B. (2012). Effect of compression ratio on the performance and combustion of a biogas fuelled spark ignition engine. *Fuel*, 95, pp. 247-256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.059>
- [76]. Saxena, R. C., Adhikari, D. K., Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1), pp. 167-178. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.011>
- [77]. Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., Oasmaa, A. (1998). Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 14(2), pp. 103-113. [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(97\)10024-1](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(97)10024-1)
- [78]. Lu, Q., Li, W.-Z., Zhu, X.-F. (2009). Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, 50(5), pp. 1376-1383. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>
- [79]. Saber, M., Nakhshinie, B., Yoshikawa, K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, pp. 918-930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- [80]. Barbosa, A. L., Vega, A. F., de Rio Amador, E. (2014). HIDRODESULFURACIÓN DE CRUDOS DE PETRÓLEO: BASE PARA EL MEJORAMIENTO DE COMBUSTIBLES. UNA REVISIÓN. *Avances En Ciencias E Ingeniería*, 5(3), pp. 37-60. <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323632128003.pdf>
- [81]. Muhammad, S. R. (2013). "Hydrodesulfurization of diesel oil", *University of the Punjab Lahore Pakistan*.
- [82]. Si, Z., Zhang, X., Wang, C., Ma, L., Dong, R. (2017). An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds. *Catalysts*, 7(6), p. 169. <https://doi.org/10.3390/catal7060169>
- [83]. Elliott, D. C., Hart, T. R. (2009). Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energy & Fuels*, 23(2), pp. 631-637. <https://doi.org/10.1021/ef8007773>
- [84]. Duan, P., Savage, P. E. (2011). Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water. *Bioresource Technology*, 102(2), pp. 1899-1906. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.013>
- [85]. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Jiang, T. (2013). Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst. *Bioresource Technology*, 127, pp. 306-311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.119>

- [86]. Yang, Y., Xu, X., He, H., Huo, D., Li, X., Dai, L., Si, C. (2023). The catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil for upgradation from lignocellulosic biomass. *International Journal of Biological Macromolecules*, (242), 124773–124773. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124773>
- [87]. Wang, H., Male, J. L., Wang, Y. (2013). Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds. *ACS Catalysis*, 3(5), pp. 1047-1070. <https://doi.org/10.1021/cs400069z>
- [88]. Şenol, O. İ., Viljava, T.-R., Krause, A. O. I. (2005). Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: The effect of water. *Catalysis Today*, 106(1-4), pp. 186-189. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.129>
- [89]. Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Ruan, R. (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Biore-source Technology*, 124, pp. 470-477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- [90]. Szczyglewska, P., Feliczak-Guzik, A., Nowak, I. (2020). A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293, 109771. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109771>
- [91]. T.M. Sankaranarayanan, Berenguer, A., Ochoa-Hernández, C., Moreno, I., Jana, P., Coronado, J. M., Serrano, D., Pizarro, P. (2015). Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties. *Catalysis Today*, 243, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.004>
- [92]. Zhu, X., Lobban, L. L., Mallinson, R. G., Resasco, D. E. (2011). Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *Journal of Catalysis*, 281(1), pp. 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.030>
- [93]. Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., Krause, A. O. I. (2009). Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 147(3-4), pp. 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
- [94]. Hong, D.-Y., Miller, S. J., Agrawal, P., Jones, C. W. (2010). Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *Chemical Communications*, 46(7), pp. 1038-1040. <https://doi.org/10.1039/b918209h>
- [95]. Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H., Heeres, H. J. (2009). Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), pp. 10324-10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>

- [96]. Wildschut, J., Melián-Cabrera, I., Heeres, H. J. (2010). Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), pp. 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.036>
- [97]. Gao, D., Schweitzer, C., Hwang, H. T., Varma, A. (2014). Conversion of Guaiacol on Noble Metal Catalysts: Reaction Performance and Deactivation Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18658–18667. <https://doi.org/10.1021/ie500495z>
- [98]. Szczyglewska, P., Feliczak-Guzik, A., Nowak, I. (2021). Ordered mesoporous silica-supported metal catalysts for hydrodeoxygenation of anisole derivatives. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312, 110691. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110691>
- [99]. Bykova, M. V., Ermakov, D. Yu., Kaichev, V. V., Bulavchenko, O. A., Saraev, A. A., Lebedev, M. Yu., Yakovlev, V. A. (2012). Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, pp. 296-307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
- [100]. Shin, E.-J., Keane, M. A. (2000). Gas-Phase Hydrogenation/Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(4), pp. 883-892. <https://doi.org/10.1021/ie990643r>
- [101]. Yang, Y., Ochoa-Hernández, C., de La Peña O’Shea, V. A., Pizarro, P., Coronado, J. M., Serrano, D. (2014). Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 145, pp. 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.038>
- [102]. Zhao, C., Lercher, J. A. (2012). Upgrading Pyrolysis Oil over Ni/HZSM-5 by Cascade Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), pp. 5935-5940. <https://doi.org/10.1002/anie.201108306>
- [103]. Zhao, C., Kasakov, S., He, J., Lercher, J. A. (2012). Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 296, pp. 12-23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
- [104]. Zhang, X., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L., Yu, Y., Chen, L. (2013). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Bioresource Technology*, 134, pp. 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.039>
- [105]. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Huang, X., Yu, Y. (2013). Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over Ni/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Energy*, 112, pp. 533-538. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.077>

- [106]. Olcese, R. N., Bettahar, M., Petitjean, D., Malaman, B., Giovanella, F., Dufour, A. (2012). Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, pp. 63-73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.005>
- [107]. Olcese, R., Bettahar, M. M., Malaman, B., Ghanbaja, J., Tibavizco, L., Petitjean, D., Dufour, A. (2013). Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over iron-based catalysts. Effect of gases composition, iron load and supports (silica and activated carbon). *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, pp. 528-538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.043>
- [108]. Huuska., M. (1986). Effect of catalyst composition on the hydrogenolysis of anisole. *Polyhedron*, 5(1-2), pp. 233-236. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)84915-3](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)84915-3)
- [109]. Romero, Y., Richard, F., Brunet, S. (2010). Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(3-4), pp. 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.031>
- [110]. Chang, J., Danuthai, T., Dewiyanti, S., Wang, C., Borgna, A. (2013). Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem*, 5(10), pp. 3041-3049. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300096>
- [111]. Prasomsri, T., Shetty, M., Murugappan, K., Román-Leshkov Y. (2014). Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO<sub>3</sub> during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures. *Energy & Environmental Science*, 7(8), pp. 2660-2669. <https://doi.org/10.1039/c4ee00890a>
- [112]. Jin, S., Xiao, Z., Li, C., Chen, X., Wang, L., Xing, J., Li, W., Liang, C. (2014). Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, 234, 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.014>
- [113]. Yan, P., Tian, X., Kennedy, E. M., Stockenhuber, M. (2022). The role of Ni sites located in mesopores in the selectivity of anisole hydrodeoxygenation. *Catalysis Science & Technology*, 12(7), 2184–2196. <https://doi.org/10.1039/d1cy02132j>
- [114]. Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Dumesic, J. A. (2012). Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, 41(24), p. 8075. <https://doi.org/10.1039/c2cs35188a>
- [115]. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., Zhang, T. (2015). Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*, 115(21), pp. 11559-11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
- [116]. Yu, W., Porosoff, M. D., Chen, J. G. (2012). Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), pp. 5780-5817. <https://doi.org/10.1021/cr300096b>

- [117]. Gao, J., Zhao, H., Yang, X., Koel, B. E., Podkolzin, S. G. (2014). Geometric Requirements for Hydrocarbon Catalytic Sites on Platinum Surfaces. *Angewandte Chemie*, 53(14), pp. 3641-3644. <https://doi.org/10.1002/anie.201309043>
- [118]. Gao, J., Zhao, H., Yang, X., Koel, B. E., Podkolzin, S. G. (2013). Controlling Acetylene Adsorption and Reactions on Pt–Sn Catalytic Surfaces. *ACS Catalysis*, 3(6), pp. 1149-1153. <https://doi.org/10.1021/cs400198f>
- [119]. Sudhakar, P., Pandurangan, A. (2017). Pt/Ni wet impregnated over Al incorporated mesoporous silicates: a highly efficient catalyst for anisole hydrodeoxygenation. *Journal of Porous Materials*, 25(3), 747–759. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0488-9>
- [120]. Guo, L., Tian, Y., He, X., Qiao, C., Liu, G. (2022). Hydrodeoxygenation of phenolics over uniformly dispersed Pt–Ni alloys supported by self-pillared ZSM–5 nanosheets. *Fuel*, 322, 124082–124082. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124082>
- [121]. Atal Shivhare, Hunns, J. A., Durndell, L. J., Christopher, Isaacs, M. A., Lee, A. F., Wilson, K. (2020). Metal–Acid Synergy: Hydrodeoxygenation of Anisole over Pt/Al-SBA-15. *ChemSusChem*, 13(18), 4945–4953. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000764>
- [122]. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), pp. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
- [123]. Yakovlev, V. A., Khromova, S. A., O.V. Sherstyuk, Dundich, V. O., D. Yu. Ermakov, Novopashina, V. M., M. Yu. Lebedev, Bulavchenko, O. A., Parmon, V. N. (2009). Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*, 144(3-4), pp. 362-366. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.002>
- [124]. Vargas, A. (2004). Adsorption of activated ketones on platinum and their reactivity to hydrogenation: a DFT study. *Journal of Catalysis*, 222(2), pp. 439-449. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.12.006>
- [125]. Li, W., Li, F., Wang, Q., Liao, M., Li, P., Zheng, J., Tu, C., Li, R. (2020). Hierarchical mesoporous ZSM-5 supported nickel catalyst for the catalytic hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. *Molecular Catalysis*, 480, 110642–110642. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110642>
- [126]. Molina-Conde, L. H., Suárez-Méndez, A., Pérez-Estrada, D. E., Klimova, T. (2023). Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane. *Applied Catalysis A-General*, 663, pp. 119313-119313. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119313>
- [127]. To, A. T., & Resasco, D. E. (2015). Hydride transfer between a phenolic surface pool and reactant paraffins in the catalytic cracking of m-cresol/hexanes mixtures over an HY zeolite. *Journal of Catalysis*, 329, pp. 57-68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.025>

- [128]. Elliott, D. C. (2007). Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels*, 21(3), pp. 1792-1815. <https://doi.org/10.1021/ef070044u>
- [129]. Romero, Y., Richard, F., Y. Renème, Brunet, S. (2009). Hydrodeoxygenation of benzofuran and its oxygenated derivatives (2,3-dihydrobenzofuran and 2-ethylphenol) over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A-General*, 353(1), pp. 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.022>
- [130]. Wawrzetz, A., Peng, B., Hrabar, A., Jentys, A., Lemonidou, A. A., & Lercher, J. A. (2010). Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*, 269(2), pp. 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.027>
- [131]. Lee, C. R., Yoon, J. S., Suh, Y.-W., Choi, J. W., Ha, J.-M., Suh, D. J., Park, Y.-K. (2012). Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, 17, pp. 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
- [132]. Ardiyanti, A. R., Gutierrez, A., Honkela, M. L., Krause, A. O. I., Heeres, H. J. (2011). Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), pp. 56-66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.024>
- [133]. Ardiyanti, A. R., Khromova, S. A., Venderbosch, R. H., Yakovlev, V. A., Melián-Cabrera, I. V., Heeres, H. J. (2012). Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni–Cu catalysts on various supports. *Applied Catalysis A: General*, 449, pp. 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.016>
- [134]. Shetty, M., Murugappan, K., Prasomsri, T., Green, W., Román-Leshkov, Y. (2015). Reactivity and stability investigation of supported molybdenum oxide catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) of m-cresol. *Journal of Catalysis*, 331, pp. 86-97. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.034>
- [135]. Nava, R., Ortega, R. A., Alonso, G., Ornelas, C., Pawelec, B., Fierro, J. L. G. (2007). CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catalysis Today*, 127(1-4), pp. 70-84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.034>
- [136]. Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Alvarez-Galván, M. C., Loricera, C., Fierro, J. (2009). Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), pp. 154-167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.014>
- [137]. Luan, Z., Maes, E. M., van der Heide, P. A. W., Zhao, D., Czernuszewicz, R. S., Kevan, L. (1999). Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chemistry of Materials*, 11(12), pp. 3680-3686. <https://doi.org/10.1021/cm9905141>
- [138]. Szczodrowski, K., Prélôt, B., Lantenois, S., Zając, J., Lindheimer, M., Jones, D. J., Julbe, A., & Van Der Lee, A. (2008). Effect of synthesis conditions on the pore structure and degree of heteroatom insertion in ZR-doped SBA-15 silica-based materials prepared by classical or microwave-assisted hydrothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(1), 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.038>



- [139]. Enumula, S. S., Gurram V. R. B., Kondeboina, M., Burri, D. R., Kamaraju., S. R. R. (2016). ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 as an efficient catalyst for the production of  $\gamma$ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid in the vapour phase at atmospheric pressure. *RSC Advances*, 6(24), pp. 20230-20239. <https://doi.org/10.1039/c5ra27513j>
- [140]. Yu, M. J., Park, S. H., Jeon, J.-K., Ryu, C., Sohn, J. M., Kim, S. C., Park, Y.-K. (2015). Hydrodeoxygenation of Guaiacol Over Pt/Al-SBA-15 Catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(1), 527–531. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.8362>
- [141]. Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), pp. 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [142]. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1), pp. 207-219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- [143]. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), pp. 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [144]. Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), pp. 373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- [145]. Eloísa, A. C. M. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 3(2), pp. 62-72. [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2448-56912010000200062](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062)
- [146]. Skoog, D. A., F James Holler, Crouch, S. R. (2018). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning.
- [147]. Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), pp. 978-982. <https://doi.org/10.1103/physrev.56.978>
- [148]. “Difracción de rayos X”, Universidad politécnica de Cartagena. Consultado el 26 de marzo del 2020 en [https://www.upct.es/~minaees/difracción\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difracción_rayosx.pdf)
- [149]. Felonov, V. B., Romannikov, V. N., Derevyankin, A. Yu. (1999). Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28(1), pp. 57-72. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(98\)00280-7](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(98)00280-7)
- [150]. Vázquez Vaamonde, A. J., de Damborenea González, J. J. (2000). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Consejo Superior De Investigaciones Científicas.
- [151]. Tortora, G. J., Funke, B. R., Case, C. L. (2017). *Introducción a la microbiología: 12a edición*. Médica Panamericana.

- [152]. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- [153]. Workman, J., Springsteen, A. (1998). *Applied Spectroscopy*. Academic Press.
- [154]. Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W. (n.d.). SUPPORTING INFORMATION How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Kraków, 30–387.
- [155]. “Microscopía electrónica de transmisión”. Universitat politècnica de Valencia. Consultado el 7 de junio del 2023 en <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>.
- [156]. Egerton, R. F. (2007). *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science+Business Media.
- [157]. Sprague, M. J. (1985). Characterization of heterogeneous catalysts (Chemical industries series, Vol. 15). Herausgeg. von F. Delannay. Marcel Dekker, Inc., New York 1984. X, 409 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., SFr. 185,-. *Chemie Ingenieur Technik*, 57(5), pp. 430-430. <https://doi.org/10.1002/cite.330570508>
- [158]. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., Jensen, A. D. (2013). Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. *ACS Catalysis*, 3(8), pp. 1774-1785. <https://doi.org/10.1021/c> West, A. R., & Wiley, J. (2022). Solid state chemistry and its applications. Wiley.
- [159]. Chen, L. F., Arellano, U., Wang, J. A., Balcázar, L. M., Sotelo, R., S. Solís, Maximiliano Azomosa, Julia García González, Vargas, O., Song, Y., Liu, J., Zhou, X. (2022). Oxygen defect, electron transfer and photocatalytic activity of Ag/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 hybrid catalysts. *Catalysis Today*, 394-396, pp. 62-80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.014>
- [160]. Chen, S.-Y., Lee, J.-F., Cheng, S. (2010). Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA-15. *Journal of Catalysis*, 270(1), pp. 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.020>
- [161]. Walker, J. V., Morey, M., Carlsson, H., Davidson, A., Stucky, G. D., Butler, A. (1997). Peroxidative Halogenation Catalyzed by Transition-Metal-Ion-Grafted Mesoporous Silicate Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 119(29), pp. 6921-6922. <https://doi.org/10.1021/ja971063t>
- [162]. Srinivasan, V. V., Ranoux, A., Maheswari, R., Hanefeld, U., Ramanathan, A., Subramaniam, B. (2015). Potential applications of Zr-KIT-5: Hantzsch reaction, Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reduction of 4-tert-butylcyclohexanone, and Prins reaction of citronellal. *Research on Chemical Intermediates*, 42(3), pp. 2399-2408. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2157-4>

- [163]. Burguete, P., Morales, J., Fernández, L., El Haskouri, J., Latorre, J., Guillem, C., Pérez-Pla, F., Cros, A., Beltrán, D., Beltrán, A., Amorós, P. (2018). Layered-Expanded Mesostructured Silicas: Generalized Synthesis and Functionalization. *Nanomaterials*, 8(10), p. 817. <https://doi.org/10.3390/nano8100817>
- [164]. Chen, B., Chao, Z.-S., He, H., Huang, C., Liu, Y., Yi, W., Wei, X.-L., An, J.-F. (2016). 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 Transactions*, 45(6), pp. 2720-2739. <https://doi.org/10.1039/c4dt00399c>
- [165]. Teles, C. A., Rabelo-Neto, R. C., Jacobs, G., Davis, B. H., Resasco, D. E., Noronha, F. B. (2017). Hydrodeoxygenation of Phenol over Zirconia-Supported Catalysts: The Effect of Metal Type on Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. *Chemcatchem*, 9(14), pp. 2850-2863. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700047s400266e>
- [166]. Sidney John Gregg, Sing, W. (1991). Adsorption, Surface Area, and Porosity.
- [167]. Thomson, W. (1871). LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* , 42(282), 448–452. <https://doi.org/10.1080/14786447108640606>

## 9. Anexos

### 9.1. Cálculo de volumen de impregnación

Dentro del proceso de síntesis de catalizadores utilizando la técnica de impregnación incipiente húmeda, uno de los pasos cruciales implica calcular la cantidad exacta del precursor de la fase activa que debe ser depositado en el soporte SBAZr para alcanzar la carga metálica deseada en el catalizador final. Este cálculo se basa en el volumen de impregnación del soporte (1.7 mL/g<sub>soporte</sub>), el cual representa la cantidad de solución requerida para llenar íntegramente los poros del soporte, garantizando su completa saturación y absorción. A continuación, se presentan los cálculos para cada catalizador:

- Para la síntesis del catalizador monometálico de níquel, se preparó una solución acuosa del precursor nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Esta solución se ajustó de manera que el volumen de impregnación contuviera la cantidad de níquel necesaria para obtener un catalizador con un contenido del 5% en peso de níquel, es decir, que cada gramo del catalizador estuviera compuesto por 0.05 gramos de níquel y 0.95 gramos de soporte. Dado que la cantidad de soporte utilizada en el experimento fue de 1.5 gramos, se realizó el correspondiente ajuste en la cantidad de níquel a impregnar en gramos y mol.

$$g \text{ de Ni} = \frac{0.05 \text{ g Ni} * 1.5 \text{ g de soporte}}{0.95 \text{ g de soporte}} = 0.07895 \text{ g Ni} = 1.3452 \times 10^{-3} \text{ mol Ni}$$

Con la cantidad de níquel en mol, la relación en mol de níquel en el precursor y el peso molecular del precursor (290.79 g/mol), se determinó la cantidad de precursor necesario para la impregnación de níquel.

$$1.3452 \times 10^{-3} \text{ mol Ni} \left( \frac{1 \text{ mol de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de Ni}} \right) \left( \frac{290.79 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) = 0.39116 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Por último, esta cantidad de precursor se debe ajustar con el volumen de impregnación correspondiente a la masa de soporte a utilizar y con el volumen de la solución que se va a preparar (en esta investigación se trabajaron soluciones de 10 mL).

$$0.39116 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \left( \frac{10 \text{ mL}}{2.55 \text{ mL}} \right) = 1.5345 \text{ g de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

- La síntesis del catalizador bimetálico sigue un procedimiento similar, se preparó una solución acuosa con ambos precursores: el precursor de níquel fue nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y el precursor de platino fue el nitrato de tetraamín platino ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ). Esta solución se ajustó de manera que el volumen de impregnación contuviera la cantidad de níquel necesaria para obtener un catalizador con un contenido del 5% en peso de níquel y 0.5 % de platino, es decir, que cada gramo del catalizador estuviera compuesto por 0.05 gramos de níquel, 0.005 gramos de platino y 0.945 gramos de soporte. De igual forma la cantidad de soporte utilizada en el experimento fue de 1.5 gramos, por lo que se realizó el correspondiente ajuste en la cantidad de precursores a impregnar en gramos y mol. A continuación, se muestran los cálculos correspondientes para cada metal:

Ni:

$$g \text{ de Ni} = \frac{0.05 \text{ g Ni} * 1.5 \text{ g de soporte}}{0.945 \text{ g de soporte}} = 0.07937 \text{ g Ni} = 1.35228 \times 10^{-3} \text{ mol Ni}$$

Con la cantidad de níquel en mol, la relación en mol de níquel en el precursor y el peso molecular del precursor (290.79 g/mol), se determinó la cantidad de precursor necesario para la impregnación de níquel.

$$1.35228 \times 10^{-3} \text{ mol Ni} \left( \frac{1 \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}} \right) \left( \frac{290.79 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) = 0.39323 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Por último, esta cantidad de precursor se debe ajustar con el volumen de impregnación correspondiente a la masa de soporte a utilizar y con el volumen de la solución que se va a preparar (en esta investigación se trabajaron soluciones de 10 mL).

$$0.39323 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \left( \frac{10 \text{ mL}}{2.55 \text{ mL}} \right) = 1.5421 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Pt:

$$g \text{ de Pt} = \frac{0.005 \text{ g Pt} * 1.5 \text{ g de soporte}}{0.945 \text{ g de soporte}} = 7.93651 \times 10^{-3} \text{ g Pt} = 4.06834 \times 10^{-5} \text{ mol Pt}$$

Con la cantidad de platino en mol, la relación en mol de platino en el precursor y el peso molecular del precursor (387.21 g/mol), se determinó la cantidad de precursor necesario para la impregnación de platino.

$$4.06834 \times 10^{-5} \text{ mol Pt} \left( \frac{1 \text{ mol de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol de Pt}} \right) \left( \frac{387.21 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2} \right) = 0.01575 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$$

Por último, esta cantidad de precursor se debe ajustar con el volumen de impregnación correspondiente a la masa de soporte a utilizar y con el volumen de la solución que se va a preparar (en esta investigación se trabajaron soluciones de 10 mL).

$$0.01575 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \left( \frac{10 \text{ mL}}{2.55 \text{ mL}} \right) = 0.0618 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$$

## 9.2. Método BET para determinación de área superficial.

El modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, conocido por sus siglas BET, en 1938 establece que la adsorción de un gas en un sólido se produce en múltiples capas. Este modelo se fundamenta en las siguientes premisas:

1. El equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente es dinámico, lo que significa que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción.
2. Todos los sitios de adsorción en la primera capa son idénticos, lo que implica que la adsorción se produce en una superficie uniforme, asignando una molécula de adsorbato a cada sitio de adsorción.
3. La monocapa representa la máxima cantidad de adsorción que se puede lograr.
4. La primera capa actúa como el sitio de adsorción para la primera capa de adsorbato, y así sucesivamente.
5. La energía de adsorción para las capas posteriores a la primera es igual a la energía de condensación.
6. Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas se consideran insignificantes.

Este modelo proporciona una base teórica para comprender el proceso de adsorción de gases en sólidos y ha sido fundamental en la caracterización de superficies y materiales adsorbentes. La ecuación que se presenta a continuación es una expresión que caracteriza el modelo BET:

$$\frac{P}{v(P^\circ - P)} = \frac{1}{v_m(C)} + \frac{C-1}{v_m(C)} \left( \frac{P}{P^\circ} \right) \quad \text{Ecuación (22)}$$

En la expresión previa, “ $P$ ” representa la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas, “ $P^\circ$ ” es la presión de saturación del adsorbato, “ $v$ ” denota el volumen de gas adsorbido a la presión “ $P$ ”, “ $v_m$ ” es el volumen requerido para formar la monocapa, “ $C$ ” es la constante BET que relaciona el calor de adsorción de la monocapa con el calor de adsorción de las multicapas, igualando estos calores al de la licuefacción.

Mediante la construcción de un gráfico de  $P/v(P^\circ - P)$  en función de  $(P/P^\circ)$ , se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada se expresan como  $C - 1/v_m(C)$  y  $(1/v_m(C))$ , respectivamente. Utilizando este método, es posible determinar el volumen de la monocapa. Para calcular el

área superficial, se emplean los valores obtenidos en la isoterma de adsorción-desorción en el rango de presiones relativas  $P/P^\circ$  de 0.05 a 0.35, donde la ecuación anterior se asemeja a una línea recta.

El área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) según el modelo BET se calcula a través de la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \frac{v_m}{V} (N_A)(\sigma) \quad \text{Ecuación (23)}$$

En la fórmula mencionada, el símbolo " $\sigma$ " hace referencia al área de sección transversal de una molécula de nitrógeno, que equivale a  $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$ . " $N_A$ " representa el número de Avogadro, que es igual a  $6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$ . El término " $v_m$ " denota el volumen de la monocapa de nitrógeno ( $\text{mL/g}$ ) en condiciones estándar (STP). Por último, " $V$ " representa el volumen molar del adsorbato STP, que es igual a  $22414 \text{ mL/mol}$ .



### 9.3. Modelo BJH para la determinación del tamaño de poro.

La condensación capilar, un fenómeno que se asemeja al llenado capilar observado en tubos, es responsable de la ocupación de mesoporos y se manifiesta a través de la formación de monocapas de líquido en los bordes de los poros y la creación de un menisco en el centro. La existencia de mesoporos se refleja como un ciclo de histéresis en la parte final de la isoterma de adsorción-desorción [166].

El método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) proporciona un enfoque geométrico-físico respaldado por la ecuación de Kelvin, que relaciona la presión relativa del vapor en equilibrio con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar, con el propósito de calcular el tamaño mínimo de los poros donde ocurre la condensación capilar [167]. El modelo BJH se basa en varias premisas, incluyendo que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor resulta de la adsorción física en las paredes de los poros y la condensación capilar; se supone que los poros tienen una forma cilíndrica; en la región de condensación capilar ( $P/P^o > 0.4$ ), cada incremento en la presión ocasiona un aumento en el espesor de la capa adsorbida en las paredes de los poros " $\delta$ "; y la condensación capilar en los poros se caracteriza por un radio mínimo " $r_v$ ".

El diámetro real de un poro " $r_v$ " se obtiene al sumar el radio de Kelvin " $r_K$ " y el grosor de la capa de gas adsorbido en las superficies internas de los poros " $\delta$ ". La expresión que permite calcular el radio de poro es la siguiente:

$$r_v = \delta + r_K = \delta - \frac{2\tau\omega \cos \alpha}{RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right)} \quad \text{Ecuación (24)}$$

En esta ecuación, " $r_v$ " representa el radio de los poros cilíndricos en unidades de angstroms (Å), " $\delta$ " corresponde al espesor de la capa de gas adsorbido en el interior del poro también en angstroms (Å), " $\tau$ " es la tensión superficial del nitrógeno adsorbido ( $\tau_{\text{nitrógeno}} = 8.85 \text{ erg}\cdot\text{cm}^2$ ), " $\omega$ " es el volumen molar del nitrógeno líquido ( $\omega_{\text{nitrógeno}} = 34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), " $\alpha$ " es el ángulo de contacto, " $R$ " es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ), y " $T$ " representa la temperatura absoluta (77.2 K).

La ecuación de Halsey (Ecuación 25) se emplea para calcular el grosor de la capa de nitrógeno adsorbida previamente en los poros.

$$\delta = 3.54 \left( \frac{5}{LN\left(\frac{P}{P^0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ecuación (25)}$$

El diámetro del poro se calcula a través de la siguiente expresión:

$$D_p = 2r_v \quad \text{Ecuación (26)}$$

La distribución de volumen de poro por tamaño se obtiene al representar gráficamente la derivada de  $dV/dLogDP$  en función del diámetro del poro durante la adsorción y desorción.

## 9.4. Tarjeta de difracción de Rayos X del Óxido de Níquel en forma cúbica.

01-071-1179

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

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

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

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

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

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

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

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

References:

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

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

01-071-1179

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

d-Spacings (1 $\theta$ ) - 01-071-1179 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 $\text{\AA}$

<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d(<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d(<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u>I</u>	<u>h</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>*</u>	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d(<math>\text{\AA}</math>)</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								

## 9.5. Tarjeta de difracción de Rayos X del Platino en forma cúbica.

00-004-0802

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

Status Primary QM: 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<sub>2</sub>cF<sub>4</sub>,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu<sub>2</sub>cF<sub>4</sub>,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	

## 9.6. Tarjeta de difracción de Rayos X del Níquel en forma cúbica.

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/c: 7.41  
 I/c - 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,cF4,225 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu,cF4,225  
 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 Ka1 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	

## 9.7. Estimación de las constantes cinéticas de velocidad

Las constantes cinéticas de reacción se calcularon por el método de Levenberg-Marquardt implementado por la función lsqcurvefit en Matlab. El modelo cinético utilizado es:



Donde "AN" se refiere al anisol, "CHO" representa a los compuestos tanto hidrogenados como oxigenados (como el ciclohexil metil éter y el ciclohexanol), y "CDO" se asocia con los compuestos desoxigenados, como el ciclohexano, el metilciclohexano, el ciclohexeno y el dicitclohexilo.

$$-\frac{dC_{AN}}{dt} = k_1 C_{AN} \quad \text{Ecuación (27)}$$

$$\frac{dC_{CHO}}{dt} = k_1 C_{AN} - k_2 C_{CHO} \quad \text{Ecuación (28)}$$

$$\frac{dC_{CDO}}{dt} = k_2 C_{CHO} \quad \text{Ecuación (29)}$$

Cuya solución analítica es:

$$C_{AN} = C_{AN_0} * e^{-k_1 t} \quad \text{Ecuación (30)}$$

$$C_{CME} = k_1 C_{AN_0} * \left[ \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad \text{Ecuación (31)}$$

$$C_{CDO} = \frac{C_{CHA_0}}{k_2 - k_1} * [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})] \quad \text{Ecuación (32)}$$

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se calculó mediante la expresión:

$$R^2 = 1 - \frac{\sigma_r^2}{\sigma^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \widehat{C}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \quad \text{Ecuación (33)}$$

En la fórmula anterior, " $\sigma_r^2$ " representa la varianza residual, " $\sigma^2$ " es la varianza de la concentración, " $C_i$ " denota el valor de concentración de la observación "i", " $\widehat{C}_i$ " indica el valor estimado por el modelo de regresión para la observación "i", y " $\bar{C}$ " refleja la media de la variable dependiente de todas las observaciones. En la [Tabla 15](#) se reportan los resultados obtenidos para los catalizadores Ni5/SBAZr y Ni5Pt0.5 en las distintas temperaturas.



Tabla 15. Constantes de velocidad de reacción obtenidas mediante el método de Levenberg-Marquardt

Muestra	$k_1$ [h <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [h <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$\sigma_{AN}$	$\sigma_{CHO}$	$\sigma_{CDO}$
Ni5/SBAZr (200 °C)	0.11	0.45	0.28	9.49	3.31	4.95
Ni5/SBAZr (250 °C)	0.36	5.11	0.89	7.84	1.37	8.69
Ni5/SBAZr (280 °C)	0.69	18.56	0.95	7.37	1.44	6.41
Ni5Pt0.5/SBAZr (200 °C)	0.66	0.12	0.96	5.65	3.88	2.97
Ni5Pt0.5/SBAZr (250 °C)	2.38	0.95	0.97	5.33	6.34	5.14
Ni5Pt0.5/SBAZr (280 °C)	2.50	1.49	0.94	6.90	5.58	8.07

Los ajustes gráficos obtenidos mediante este método se presentan en la [Figura 44](#).

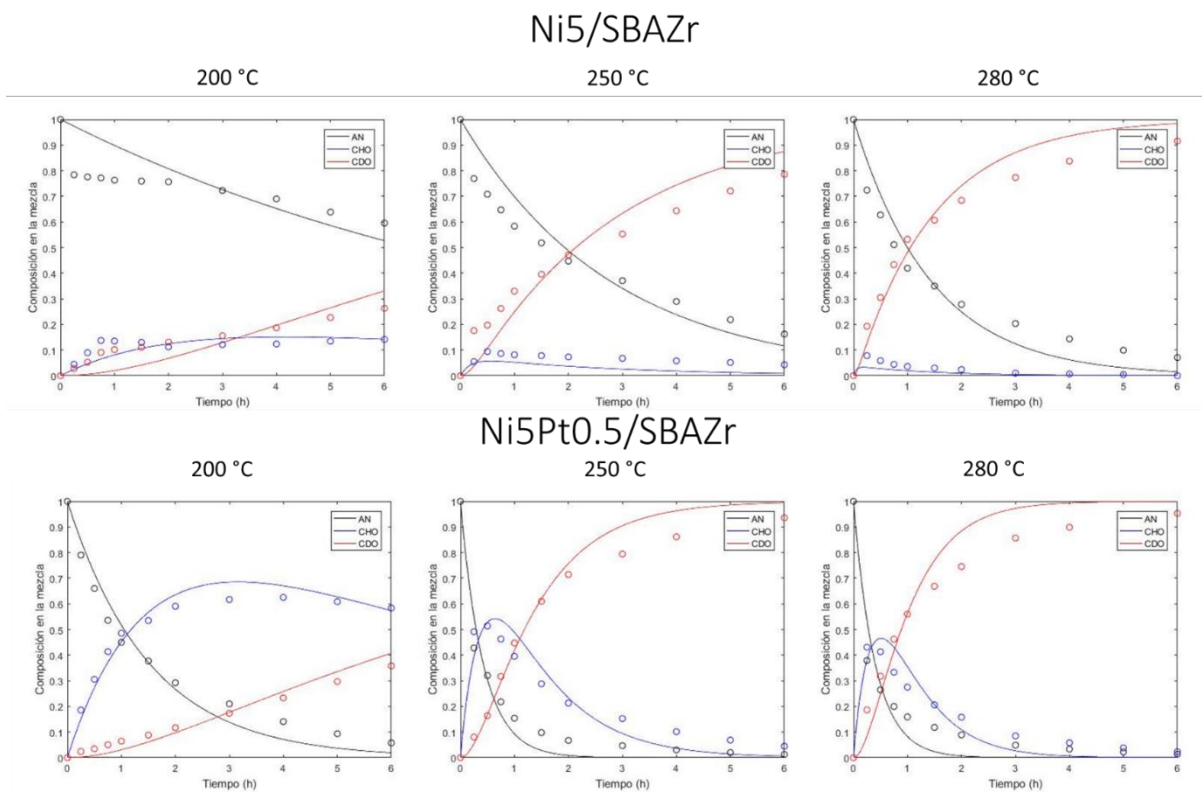


Figura 44. Ajuste de composición en la mezcla VS tiempo.

### 9.8. Estimación de Energía de Activación.

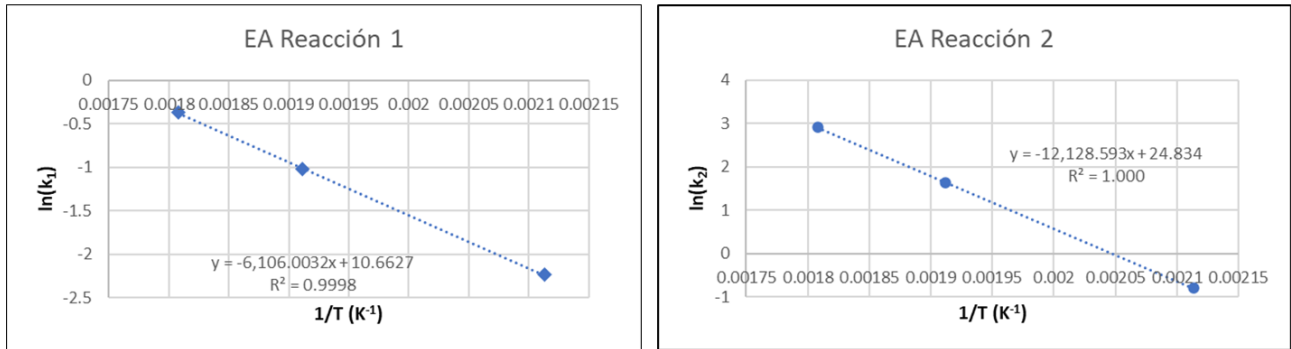
Para calcular las Energías de Activación para las evaluaciones catalíticas con los distintos catalizadores se empleó un ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A) \quad \text{Ecuación (34)}$$

En la expresión anterior “k” representa la constante cinética, hidrogenación (1) o desoxigenación (2), Ea es la Energía de activación para que se lleve a cabo la reacción, R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK), T es la temperatura de reacción y A es el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.

Para llevar a cabo este ajuste, se graficaron el logaritmo natural de las constantes VS el inverso de la temperatura de reacción. La Energía de Activación se obtiene a partir de la pendiente calculada mediante una regresión lineal. En la [Figura 45](#) se muestran las gráficas correspondientes a cada catalizador:

#### Ni5/SBAZr



#### Ni5Pt0.5/SBAZr

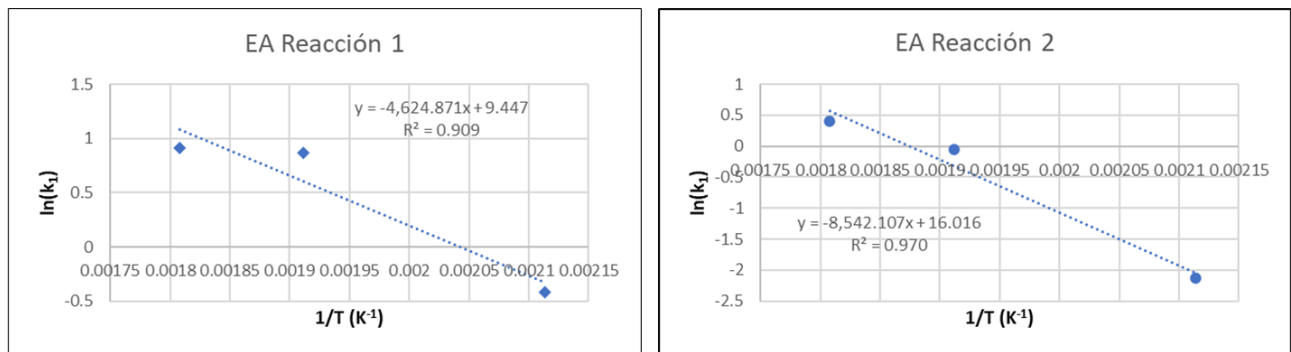


Figura 45. Ajuste lineal Ecuación de Arrhenius.

En la [Tabla 16](#) se reportan los resultados obtenidos para cada catalizador.

*Tabla 16. Ajustes de Energía de Activación mediante ajuste lineal de Arrhenius.*

<b>Muestra</b>	<b>Ni5/SBAZr</b>		<b>(kJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>m<sub>1</sub></b>	-6,106.00	<b>EA<sub>1</sub></b>	50.77	1.00
<b>m<sub>2</sub></b>	-12,128.59	<b>EA<sub>2</sub></b>	100.84	1.00
<b>Muestra</b>	<b>Ni5Pt0.5/SBAZr</b>		<b>(kJ/mol)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>m1</b>	-4,624.87	<b>EA<sub>1</sub></b>	38.45	0.90
<b>m2</b>	-8,542.11	<b>EA<sub>2</sub></b>	71.02	0.97