



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGIA
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

**“Catalizadores bimetálicos basados en Nb soportados en
SBA-15 para hidrodesoxigenación de anisol: Efecto de la
adición de X (X = Fe, Co y Ni)”**

TESIS presentada por:

I. A. María Carmen Maciel Arreola

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Director: Dr. Rafael Huirache Acuña
(FIQ, UMSNH)**

**Co-Director: Dra. Antonia Infantes Molina
(ICP-CSIC)**

Morelia Michoacán, mayo de 2021

CARTA DE ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEL TRABAJO FINAL DE TESIS

DEDICATORIA

A **Dios** por todo

A mis padres **Salvador Maciel García, Carmen Arreola Miranda** por su amor, esfuerzo, dedicación, enseñanza, paciencia, agradezco siempre la educación que me han dado por enseñarme el valor de la honestidad, solidaridad y trabajo.

A mi esposo, **Juan Andrés Medina Cervantes** por su gran amor, por ser siempre mi luz, mi paz, por su amistad, motivación y apoyo incondicional.

A mi hermana, **Nelly Roció Maciel Arreola** quien ha sido mi cómplice y compañera de vida, por su alegría y apoyo.

A mis tías **Rosa y Luz Arreola Miranda** por su cariño y amor fraternal;

A la familia **Maciel García**, tíos, primos y sobrinos por siempre ser una red de apoyo y aprendizaje.

A **Silvia, Jaime y Alma Medina Cervantes** por su cariño y amistad

Y a mis abuelos: **Agustina García Santoyo** quien me enseñó a tener fe en Dios y el valor de la paciencia, **José Maciel González** por su alegría, **Imelda Miranda Becerra** por su cariño y enseñanza de valorar todo cuanto se tiene.

Miguel Arreola Barajas, quien fue mi gran amigo y abuelo, que, con su jovialidad y alegría, ilumino cada día de convivencia colmado de enseñanzas por tu amor a la vida y a la naturaleza te dedico este trabajo

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo y entero agradecimiento los **Doctores Rafael Huirache Acuña y Antonia Infantes Molina** por sus enseñanzas y por permitirme trabajar con tan grandes

personas e investigadores. Gracias por su amistad y apoyo a lo largo de este proyecto.

Quiero agradecer al **Dr. Noé Díaz de León**, y al **M en C Gil Torres** por su ayuda en mi estancia en el **Centro de Nanociencias y Nanotecnología**, también a los **Doctores Enrique Rodríguez Castellón, Daniel Ballesteros Plata, Isabel Barroso, Carmen Pilar Jiménez Gómez**, por su apoyo y amistad en mi estancia en la **Universidad de Málaga**.

A mi mesa sinodal; las doctoras **Maricela Villicaña, Ruth Alfaro, Abril Munro**, quienes formaron parte de mi desarrollo en la maestría.

Quiero agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, a la Universidad de Málaga, al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, instituciones cuyos recursos me permitieron culminar este proyecto.

INDICE

CAPITULO 1. Introducción	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Justificación	2
1.3 Hipótesis.....	3
1.4 Objetivos	3
1.4.1 Objetivo general.....	3
1.4.2 Objetivos particulares.....	3
CAPITULO 2. Marco teórico	5
2.1 Escenario energético actual	5
2.2 Aprovechamiento energético: definición de biomasa.....	6
2.2.1 Estructura y composición química de la biomasa	8
2.2.2 Conversión de la biomasa en biocombustibles	10
2.2.2.1 Clasificación de los biocombustibles.....	11
2.2.2.2 Rutas termoquímicas para la producción de biocombustible de 2ª generación	14
2.2.2.3 Tipos de procesos de pirólisis.....	16
2.3 Proceso de hidrotratamiento catalítico	17
2.3.1 Hidrodesoxigenación catalítica (HDO)	19
2.3.1.1 Hidrodesoxigenación del anisol	20
2.3.1.2 Catalizadores empleados en la hidrodesoxigenación (HDO) de biocombustibles	21
2.3.1.3 Catalizadores basados en niobio	22
CAPITULO 3. Metodología.....	24
3.1 Preparación de los catalizadores soportados en SBA-15	24
3.1.1 Reactivos.....	24
3.1.2 Síntesis de los catalizadores.....	24
3.1.3 Activación de los catalizadores soportados	25
3.2 Caracterización fisicoquímica.....	25
3.2.1 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H₂)	26
3.2.2 Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃).....	27
3.2.3 Fisisorción de N₂.....	29
3.2.4 Difracción de rayos X (DRX).....	35
3.2.5 Microscopía electrónica	38

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	41
3.2.7 Actividad catalítica	43
CAPITULO 4. Resultados.....	45
4.1 Resultados de los catalizadores másicos.....	45
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)	45
4.1.2 Fisisorción de N ₂	47
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	49
4.1.4 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H ₂)	50
4.1.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP- NH ₃).....	52
4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	54
4.1.7 Actividad catalítica	55
CAPITULO 5. Conclusiones	60
BIBLIOGRAFÍA	61

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía [23].	7
Tabla 2. Métodos de pirólisis, condiciones y productos [46].	17
Tabla 3. Clasificación de los catalizadores más empleados en las reacciones HDO [62].	22
Tabla 4. Resumen de propiedades texturales del soporte y los catalizadores.	49
Tabla 5. Propiedades ácidas de los catalizadores bimetalicos reducidos determinadas por DTP-NH ₃ .	53
Tabla 6. Valores de energía de ligadura para Nb 3d _{5/2} y composición de la superficie.	54
Tabla 7. Datos de selectividad (%) después de 5 h de reacción para los catalizadores basados en Nb.	58

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energía primaria mundial en 2015 [1].	5
Figura 2. Generación de la biomasa [24].	8
Figura 3. Estructura primaria de la celulosa [26].	9
Figura 4. Estructura primaria de la hemicelulosa [24].	9
Figura 5. Estructura primaria de la lignina [32].	10
Figura 6. Esquema de alternativas de conversión de biomasa [36].	11
Figura 7. Principales procesos termoquímicos para la obtención de biocombustibles de segunda generación [42].	14
Figura 8. Procesos de gasificación de biomasa más importantes a nivel industrial [38].	15
Figura 9. Reactantes típicos del petróleo que contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno [52].	18
Figura 10. Diagramas esquemáticos de sistemas de reactores trifásicos. (a) Lecho percolador en modo co-corriente, (b) Lecho percolador en modo contracorriente y (c) Lecho empacado con flujo de burbujas [55].	19
Figura 11. Reacciones principales y secundarias en el proceso de HDO [56,57].	20
Figura 12. Rutas de conversión de HDO de anisol. DME, desmetilación; DDO, desoxigenación directa [61].	21
Figura 13. Preparación de catalizadores mediante co-impregnación.	25
Figura 14. Perfil de reducción a temperatura programada para un óxido metálico [72].	27
Figura 15. Perfil de la señal TCD asociados a ensayos TPD de amoniaco de Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ [73].	28
Figura 16. Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.	30
Figura 17. Clasificación de los tipos de isothermas [74,75].	32
Figura 18. Isothermas con histéresis [76,77].	33
Figura 19. Regiones de isothermas [77].	35
Figura 20. Esquema de los ángulos d de Bragg [78].	36
Figura 21. Interacción del haz de electrones con la muestra [79].	39
Figura 22. Esquema de un microscopio a) MET y b) MEB [79,80].	40
Figura 23. Fotoemisión y proceso Auger [82,83].	42
Figura 24. Patrones de DRX a bajo ángulo para el soporte puro y catalizadores reducidos bimetalicos soportados.	45

Figura 25. Patrones de DRX a alto ángulo para el soporte puro y catalizadores reducidos bimetalícos soportados.	46
Figura 26. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (A) y distribución de tamaños de micro y mesoporos por el método BJH respectivamente (B) de los catalizadores bimetalícos reducidos soportados y el soporte puro.	48
Figura 27. Posible mecanismo de deposición de la fase activa en los poros del soporte.	49
Figura 28. Micrografías HRTEM y resultados de mapeo correspondientes a los catalizadores reducidos.	50
Figura 29. Perfiles de reducción a temperatura programada con H ₂ para catalizadores bimetalícos.	52
Figura 30. Perfiles de desorción programados por temperatura de NH ₃ para catalizadores bimetalícos reducidos.	53
Figura 31. Espectros del nivel core 3d del Nb para todos los catalizadores estudiados.	55
Figura 32. Espectros del nivel de núcleo correspondiente a: (A) Fe 2p, (B) Co 2p y (C) Ni 2p.	55
Figura 33. Conversión de anisol sobre catalizadores después de 5 horas en la corriente (A) y conversión de HDO de anisol sobre catalizadores de CoNb y NiNb (B).	56
Figura 34. Datos de selectividad de los catalizadores estudiados después de 5 h.	57
Figura 35. Posible mecanismo de reacción HDO para el anisol.	59

RESUMEN

Catalizadores bimetálicos basados en Nb soportados en SBA-15 para hidrodesoxigenación de anisol: Efecto de la adición de X (X = Fe, Co y Ni).

Presenta: I.A. María Carmen Maciel Arreola

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña,

Co-Directora de Tesis: Dra. Antonia Infantes Molina

Entidad responsable: Programa de maestría en ciencias en ingeniería ambiental

En la presente tesis se realizó un estudio sistemático y detallado del desarrollo de catalizadores para la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de un compuesto presente en el biocombustible derivado de la biomasa, en un reactor de lecho fijo. El proceso se basa en hacer reaccionar un compuesto organooxygenado con hidrógeno para la obtención de los correspondientes hidrocarburos no oxigenados y agua.

Se preparó una sílice mesoporosa de bajo costo SBA-15 y se utilizó como soporte de catalizadores bimetálicos para ser estudiados en la reacción de HDO del anisol como compuesto modelo a 15 bar y 275°C. Se evaluó el efecto de agregar Fe, Co y Ni a la formulación de un catalizador basado en Nb. Los catalizadores mostraron diferencias significativas en la actividad de HDO, así como en la selectividad hacia productos libres de O₂. La incorporación de Ni (NiNb/SBA-15) afectó positivamente a la conversión y selectividad del anisol, obteniendo mejores resultados que con los catalizadores a los que se les incorporó Co o Fe (CoNb/SBA-15 y FeNb/SBA-15). Considerando los resultados de la caracterización, la actividad catalítica se explicó en términos de acidez, exposición superficial del metal y reducibilidad en función de la interacción entre las fases presentes. El catalizador NiNb/SBA-15 presentó los mejores resultados catalíticos debido a su baja acidez, mayor exposición superficial Nb/Ni y relación NbO₂/Nb₂O₅ y a la mayor interacción entre especies de Ni y Nb.

Palabras clave: HDO, anisol, SBA-15, niobio, bimetálicos

ABSTRACT

In this thesis, a systematic and detailed study of the development of catalysts for the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of a compound present in the bio-oil derived from biomass was carried out in a fixed-bed reactor. The process is based on reacting an organooxygen compound with hydrogen to obtain the corresponding non-oxygenated hydrocarbons and water.

A low-cost mesoporous silica SBA-15 was prepared and used as a support for bimetallic catalysts to be tested in the HDO reaction of anisole as a model compound at 15 bar and 275 °C. The effect of adding Fe, Co and Ni to the formulation of a catalyst based on Nb was evaluated. The catalysts showed significant differences in HDO activity, as well as in selectivity towards O-free products. The incorporation of Ni (NiNb / SBA-15) positively affected the conversion and selectivity of the anisole, obtaining better results than for the catalysts where cobalt and iron were incorporated (CoNb/SBA-15 and FeNb/SBA-15). Considering the results of the characterization, the catalytic activity was explained in terms of acidity, metal surface exposure and reducibility as a function of the interaction between the phases present. The NiNb / SBA-15 catalyst presented better catalytic results due to its low acidity, higher Nb / Ni surface exposure and NbO_2 / Nb_2O_5 ratio and the greater interaction between Ni and Nb species.

Key-words: HDO, anisole, SBA-15, niobium, bimetallic

CAPITULO 1. Introducción

1.1 Generalidades

La producción de combustibles líquidos para el transporte a partir de biomasa ha recibido mayor atención en las últimas dos décadas debido a preocupaciones ambientales [1-4]. La biomasa se puede transformar en combustible de transporte mediante diferentes rutas, como la gasificación para producir gas de síntesis, pirólisis rápida o licuefacción hidrotermal para producir biocombustible como fuente de biocombustibles y bioquímicos para aumentar los productos del petróleo a corto plazo y potencialmente reemplazarlos a largo plazo [5,6].

El biocombustible es diverso en su composición por lo que tiene diferentes compuestos que incluyen hidrocarburos oxigenados como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas y fenólicos que requieren una mejora significativa antes de que puedan usarse como combustible de transporte [6,7]. Sin embargo, la producción de biocombustible tiene varios desafíos que deben abordarse, ya que el biocombustible puede afectar significativamente la cadena de suministros de combustibles líquidos para el transporte. El principal desafío es el contenido de oxígeno del biocombustible, que puede llegar hasta el 50% para el biocombustible de pirólisis rápida, y conduce a inestabilidades químicas y térmicas, polimerización y dificultades de almacenamiento. Además, el biocombustible con un alto contenido de oxígeno tiene un poder calorífico bajo y no es miscible con petróleo crudo de fuentes fósiles [8-10]. Un enfoque muy importante para la producción de biocombustibles con bajo contenido de oxígeno a partir de biomasa es el hidroprocesamiento de biocombustibles.

El hidroprocesamiento es uno de los procesos más importantes en la industria del petróleo, en el que la eliminación de azufre, nitrógeno y oxígeno se realiza mediante reacciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HND) e hidrodeshidroxigenación (HDO), respectivamente. En muchas ocasiones estos hidrotratamientos van acompañados de procesos de hidrogenación (saturación) de olefinas y componentes aromáticos [11]. Dado que la mejora del biocombustible a través de HDO elimina parcial o totalmente los compuestos oxigenados, es esencial estabilizar el biocombustible a través de este proceso antes de que pueda ser utilizado como

combustible de transporte líquido convencional. Además, el HDO es la ruta de hidrotratamiento más común, pero es costosa debido al gran consumo de hidrógeno y requiere altas presiones a temperaturas moderadas (300 – 600 °C) [9,12]. Una posible solución que puede permitir una reducción de la presión de hidrógeno es la preparación de catalizadores HDO bifuncionales eficaces que combinen soportes con naturaleza ácida [13] y centros metálicos con actividad HDO como catalizadores que contienen niobio. Los materiales a base de niobio son catalizadores extremadamente prometedores y son capaces de catalizar una amplia variedad de reacciones, que incluyen oxidación, esterificación, hidrólisis, deshidratación, hidrodeshidrogenación, alquilación, condensación y fotocatalisis debido a su naturaleza ácida, estabilidad y tolerancia al agua [14,15]. Sin embargo, debido a complicaciones durante la prueba con biocombustible real, a menudo se utilizaron diferentes compuestos modelo para simplificar el análisis y proporcionar más detalles sobre los mecanismos de reacción y la cinética. Los compuestos como guayacol, fenol y anisol se seleccionan típicamente como compuesto modelo, ya que comprenden una gran fracción (30- 40%) de biocombustible producido a partir de biomasa lignocelulósica y su enlace C-C es difícil de romper [16,17].

Por tanto, el objetivo del presente estudio es evaluar como la incorporación de un segundo metal en catalizadores con niobio soportados puede influir en las propiedades texturales, estructurales, ácidas y catalíticas del XNb/SBA-15 (X = Fe, Co y Ni) resultante. Los catalizadores bifuncionales resultantes fueron caracterizados antes de ser evaluados en la HDO de anisol. Finalmente, se seleccionó el anisol como compuesto modelo para este estudio, ya que es de complejidad intermedia entre el fenol y el guayacol. En comparación con el guayacol con dos grupos funcionales separados, el anisol forma menos productos posibles durante la reacción HDO y, por lo tanto, es más fácil identificar los mecanismos de reacción específicos presentes.

1.2 Justificación

Actualmente, las demandas energéticas de las sociedades modernas son crecientes y gran parte de este requerimiento se satisface a través de los combustibles fósiles, recursos energéticos que no son renovables. Además, existe amplia evidencia de que

nuestro planeta se está calentando debido a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, con consecuencias climáticas, incluyendo la desertificación, el aumento del nivel del mar, y del número de huracanes.

En este sentido, la biomasa, la cual es una fuente renovable permitiría la obtención de combustibles líquidos y otros compuestos de valor añadido.

Con base en lo anterior, la síntesis de catalizadores bifuncionales soportados basados en niobio puede ser una solución atractiva para la remoción del alto contenido de oxígeno de la biomasa y obtener biocombustibles con alto poder calorífico.

1.3 Hipótesis

La adición de cobalto, hierro o níquel (Co, Fe y Ni) en un sistema Nb/SBA-15 permitirá la generación de catalizadores con propiedades fisicoquímicas tales que favorezcan la remoción de oxígeno en la HDO de anisol.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Desarrollar catalizadores bifuncionales soportados de Nb/SBA-15 y estudiar el efecto de la adición de Co, Fe o Ni sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas en la HDO de anisol en términos de acidez, exposición superficial al metal y reducibilidad en función de la interacción entre las fases presentes.

1.4.2 Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la incorporación de un segundo metal como promotor sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante el uso de diferentes técnicas de analíticas, difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂, TPR-H₂, TPD-NH₃, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

-
2. Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales propuestos en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de anisol con la finalidad de determinar su eficiencia en la remoción de oxígeno.
 3. Determinar la relación optima de exposición superficial Nb/Si y relación $\text{NbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ en los sistemas catalíticos soportados mediante el análisis de los resultados de la caracterización y la evaluación catalítica en la HDO de anisol.

CAPITULO 2. Marco teórico

2.1 Escenario energético actual

La energía es un requerimiento esencial para el desarrollo económico y social, siendo fundamental para asegurar un adecuado nivel de vida. En la actualidad, la producción de energía se basa en la utilización de combustibles fósiles tales como el carbón, petróleo y gas natural. En la **Figura 1**, se pueden observar los valores de consumo mundial de las principales fuentes de energía primaria en el año 2015. Como se puede comprobar, las fuentes de energía de origen fósil suponen más del 85% del consumo energético total [18], lo que implica la liberación de ingentes cantidades de CO₂ a la atmósfera [19]. Como consecuencia, su concentración en la atmósfera alcanzo en 2016 un valor de 404 partes por millón (ppm), lo que significó un aumento de 3.4 ppm.

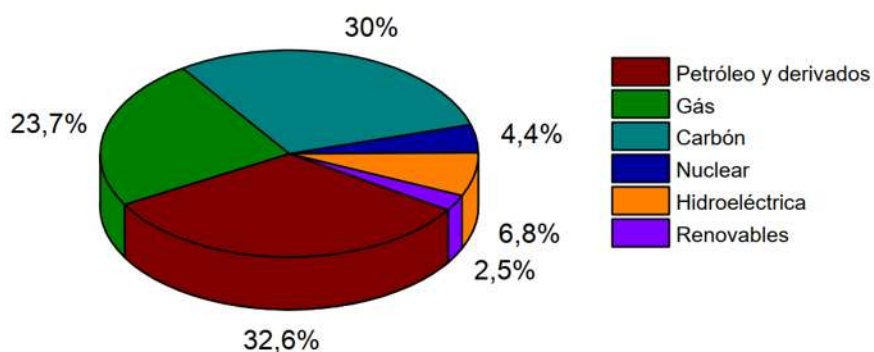


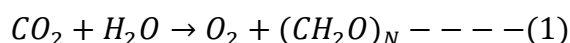
Figura 1. Consumo de energía primaria mundial en 2015 [1].

Por lo tanto, es imprescindible desarrollar procesos económicos y energéticamente eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Se requieren fuentes alternativas de energía para disminuir la dependencia energética de las reservas de combustibles fósiles. La energía eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica y la bioenergía pueden ayudar a la sociedad a alcanzar estas metas. En este sentido, la biomasa vegetal es la única fuente sostenible actual de carbono orgánico; y los biocombustibles, derivados de la biomasa vegetal, son la única fuente sostenible de combustibles líquidos [20]. En particular, si se recurre a la biomasa lignocelulósica, dejando de lado la biomasa destinada a uso alimenticio, eliminamos el dilema “alimento o combustible”, presentado en algunos biocombustibles como el etanol o biodiésel. Dado que la generación de biomasa consume CO₂, los biocombustibles generan cantidades de

gases de efecto invernadero significativamente menores que los combustibles fósiles e incluso puede llegarse a un ciclo neutro de C si se desarrollan métodos eficientes para su producción [21]. En el balance global, el uso de este tipo de energía puede consumir CO₂ de la atmósfera, reduciendo así el calentamiento global [5].

2.2 Aprovechamiento energético: definición de biomasa

La biomasa se puede definir como la materia orgánica de origen vegetal o animal generada a través de un proceso biológico, ya sea inducido o espontáneo. Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía porque su valor proviene del sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el CO₂ del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica, de acuerdo a la ecuación 1:



Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de CO₂ y agua, liberando la energía que contienen. De esta forma, la biomasa funciona como una especie de batería que almacena la energía solar. Si se produce en forma sostenida, o sea, en el mismo nivel en que se consume, esa batería durará indefinidamente. Los recursos biomásicos incluyen cualquier fuente de materia orgánica, como desechos agrícolas y forestales, plantas acuáticas, desechos animales y basura urbana [22]. Sin embargo, existe cierta controversia a la hora de contabilizar otros consumos de energía que intervienen en el proceso global de producción, así como su efecto sobre las emisiones gases de efecto invernadero (GEI). De esta manera, resulta necesario recurrir a herramientas como el análisis de ciclo de vida y de huella de carbono para determinar la viabilidad ambiental de los diferentes procesos de producción de biocombustibles. En la **Tabla 1** se recogen las principales ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía.

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa como fuente de energía [23].

Ventajas	Desventajas
Nula emisión de contaminantes sulfurados y nitrogenados	Tiene un mayor coste de producción frente a la energía que proviene de los combustibles fósiles
Disminuye las emisiones GEI	Menor rendimiento energético de los combustibles derivados de la biomasa en comparación con los combustibles fósiles
Su uso supone reciclaje y disminución de residuos forestales y silvícolas	Producción estacional
Supone una continuidad en la actividad del sector agrícola y contribuye a la generación de empleo local	La materia prima es de baja densidad energética, con lo cual ocupa mucho volumen y puede tener problemas de transporte y almacenamiento
Disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles	Presenta la necesidad de acondicionamiento o transformación para su utilización

Atendiendo a su origen la biomasa se puede clasificar en 4 grupos:

- + **Biomasa natural:** es la que se produce en ecosistemas naturales sin la intervención humana. La explotación intensiva de este recurso no es compatible con la protección del medio ambiente.
- + **Biomasa residual:** es la que se genera como consecuencia de la actividad humana, principalmente en procesos agrícolas, forestales, ganaderos y los derivados de la actividad humana en las ciudades, como residuos sólidos urbanos y aguas residuales (**Figura 2**).
- + **Excedentes agrícolas:** productos agrícolas no utilizados para la alimentación animal son también biomasa.
- + **Cultivos energéticos:** se refiere a la biomasa que es cultivada con el propósito de obtener biomasa transformable en combustibles. Forman parte de esta categoría los cultivos de ciertos cereales, plantas oleaginosas y herbáceas. Son cultivos que

se caracterizan por una gran producción de materia por unidad de tiempo y por permitir minimizar los cuidados del cultivo [24,25].

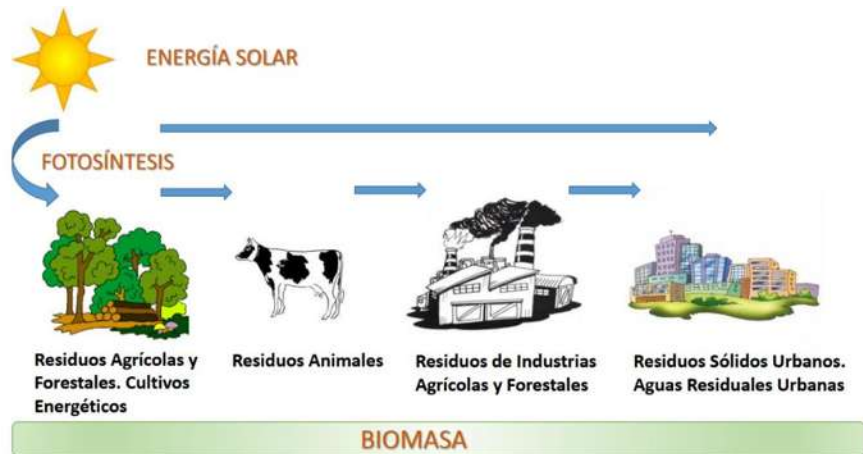


Figura 2. Generación de la biomasa [24].

2.2.1 Estructura y composición química de la biomasa

La composición química y estructural de la biomasa incluye cantidades variables de tres polímeros orgánicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) junto con una pequeña cantidad de otras sustancias extraíbles [26]. En función de la especie de biomasa, las concentraciones relativas de hemicelulosa, celulosa y lignina, expresadas en porcentaje en peso, varían entre un 15–30 %, 40-60 %, y 10-30 %, respectivamente [27].

La celulosa es el polímero estructural de la pared de las células vegetales más abundante en la biomasa terrestre [28]. Como se observa en la **Figura 3**, es un polisacárido lineal formado por unidades monoméricas de D-glucopirasona unidas entre sí mediante enlaces β -(1,4) [26,29]. Este tipo de unión favorece la formación de enlaces y puentes de hidrógeno tanto inter como intramoleculares, los cuales ofrecen una mayor rigidez y estabilidad a la molécula de celulosa [30].

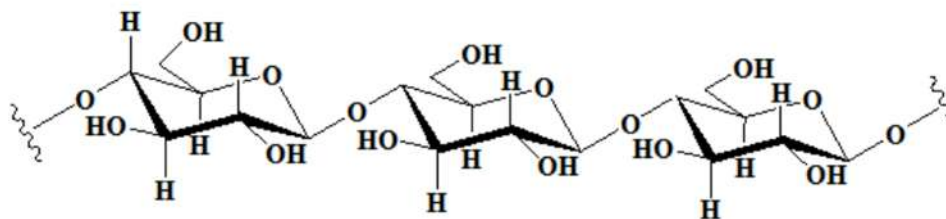


Figura 3. Estructura primaria de la celulosa [26].

Por otro lado, la hemicelulosa (**Figura 4**), está constituida por polímeros de unidades de azúcares unidas por enlaces glucósidos. Dichos azúcares pueden ser pentosas (D-xilosa, L-arabinosa) y hexosas (D-manosa, D-glucosa, D-galactosa), las cuales, pueden presentar distintas ramificaciones y sustituciones. Su función es suministrar la unión entre lignina y la celulosa [29,31].

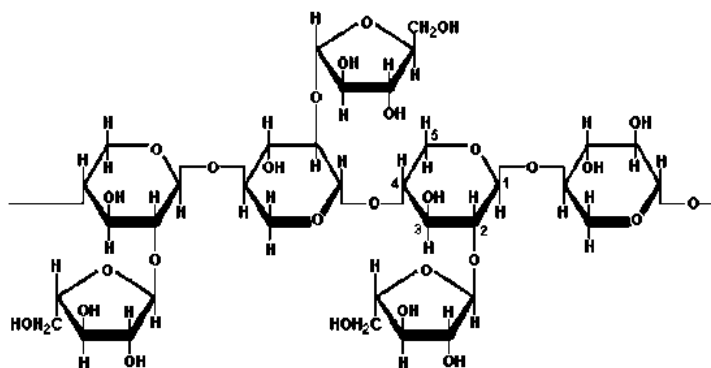


Figura 4. Estructura primaria de la hemicelulosa [24].

Por último, la lignina es un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización de unidades fenilpropano, donde el anillo bencénico se encuentra enlazado a un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos, como se puede observar en la **Figura 5**. Esta heterogeneidad otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica [32]. El contenido de lignina, en base seca, en maderas duras y blandas generalmente varía entre el 10 y 40 %y entre el 20 y el 40 % en peso, respectivamente [33,34].

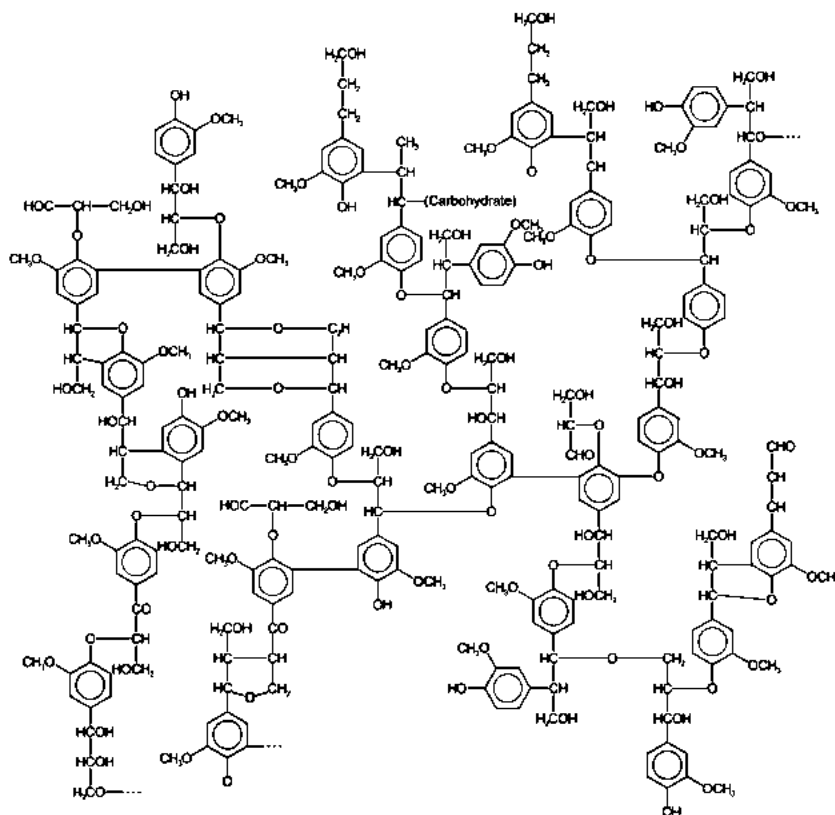


Figura 5. Estructura primaria de la lignina [32].

La composición química influye significativamente en la reactividad de la biomasa y debe ser bien entendida para que el proceso de transformación se pueda optimizar, tanto para la obtención de biocombustibles como de productos químicos, con una elevada selectividad y eficiencia.

2.2.2 Conversión de la biomasa en biocombustibles

De manera general, se considera biocombustible cualquier combustible que haya sido obtenido a partir de materia orgánica. Particularizando para el caso del transporte, de acuerdo a la NOM-016-CRE-2016 [35], se definen los biocarburantes como “combustibles líquidos o gaseosos para transporte producidos a partir de la biomasa”. Haciendo referencia sólo a los combustibles líquidos, también podrían definirse como todos los biolíquidos que por sus características fisicoquímicas resultan adecuados para sustituir a la gasolina o el gasóleo, bien sea de manera total, en mezcla con estos últimos o como

aditivo. En la **Figura 6** se muestran varias alternativas para convertir la biomasa en energía.

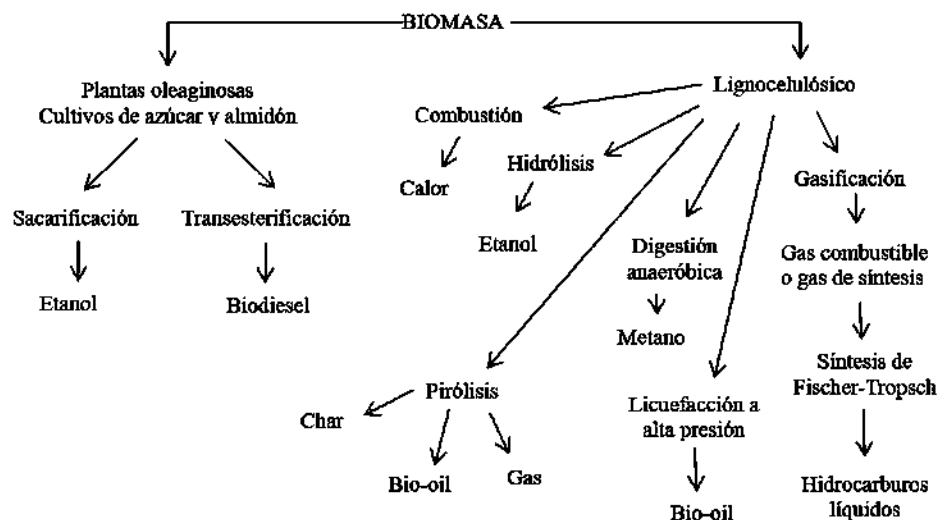


Figura 6. Esquema de alternativas de conversión de biomasa [36].

2.2.2.1 Clasificación de los biocombustibles

Los biocombustibles se pueden clasificar, atendiendo a la fuente de carbono de la cual provienen, en tres grupos:

▲ Biocombustibles de 1ª generación

El término de biocombustibles de 1ª generación hace referencia a aquellos que han sido obtenidos a partir de cultivos energéticos que pueden destinarse a uso alimentario, como la caña de azúcar, y semillas oleaginosas, a través de tecnologías convencionales (fermentación y transesterificación). El principal inconveniente reside, precisamente, en que las materias primas utilizadas pueden competir con la alimentación del ser humano [37,38]. Este hecho generó inicialmente mucha controversia, puesto que se vinculó a la subida de precios de ciertos productos alimentarios con la producción de biocombustibles. Además, su producción a gran escala implicaría destinar una elevada superficie cultivable que permitiera sustituir, parcialmente, a los combustibles fósiles. Pero no solo eso, sino que también han surgido otros factores relacionados con la deforestación y amenazas para la biodiversidad, en particular en países en vías de desarrollo.

Son considerados biocombustibles de primera generación el biodiésel, bioetanol y el biogás. El proceso de producción de bioetanol se realiza mediante la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar o de maíz, entre otros. A partir de estos cultivos, el procesamiento industrial consiste en una conversión bioquímica de los carbohidratos en alcohol. Actualmente, el bioetanol puede ser utilizado en motores convencionales sin modificar, sólo o con una mezcla del 10% vol. en gasolina. Con relación a la producción de biodiésel, una de las principales tecnologías utilizadas para la producción de biodiésel de primera generación ha sido el proceso de transesterificación de aceites vegetales. Este proceso consiste en una reacción química entre las moléculas de triglicéridos de los aceites vegetales y un alcohol (metanol o etanol) en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 90 °C, a presión atmosférica y en presencia de un catalizador básico (hidróxido de potasio o sodio). Los productos de reacción obtenidos son una mezcla de esteres metílicos (biodiésel), alcohol y glicerina. Por último, el biogás, es producido mediante la digestión anaerobia, preferentemente de residuos agropecuarios. La digestión anaerobia se realiza en estanques o reactores especiales, donde un complejo grupo de bacterias intervienen en la producción de biogás, cuyo componente principal es el metano.

▲ Combustibles de 2ª generación

Estos biocombustibles también llamados biocombustibles avanzados proceden de fuentes no alimentarias como materiales lignocelulósicos (residuos agrícolas y forestales), cultivos de plantas oleaginosas no destinadas a la alimentación humana y desechos de aceites vegetales y grasas. Sin embargo, una de las desventajas que presentan estos biocombustibles está relacionada con la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para su producción y, de ahí, su todavía baja penetración en el mercado.

No obstante, se están realizando importantes esfuerzos económicos y científicos para que progresivamente estos combustibles avanzados sean una realidad para la sociedad debido a las ventajas que presentan, como pueden ser:

- ✓ Amplio rango de materias primas (no alimentarias)

-
- ✓ Elevados rendimientos de biocarburantes por hectárea, lo que conlleva a un menor impacto del coste de la materia prima en el producto.
 - ✓ Disminución de emisión de gases de efecto invernadero
 - ✓ Aumento de la rentabilidad de la agricultura en muchas zonas rurales

La producción de biocombustibles de segunda generación a partir de fracciones celulósicas, hemicelulósicas y lignínicas de la biomasa residual puede llevarse a cabo mediante dos rutas de conversión diferentes: bioquímica y termoquímica. En la primera, se utilizan tanto enzimas como otros microorganismos para convertir las cadenas de hemicelulosa y celulosa en azúcares a través de reacciones de hidrólisis; posteriormente dichos azúcares son fermentados para producir etanol. En cuanto a la segunda ruta, las tecnologías actuales para la producción de biocombustibles de segunda generación se enmarcan dentro de una de las siguientes vías: gasificación, licuefacción y pirólisis [26,39,40].

▲ Biocombustibles de 3ª generación

Estos biocombustibles utilizan métodos de producción similares a los de segunda generación, pero empleando como materia prima cultivos bioenergéticos específicamente diseñados o adaptados (a menudo por medio de técnicas de biología molecular) para mejorar los métodos de transformación de la biomasa en biocarburantes. En este sentido, las microalgas, (organismos autótrofos acuáticos) han sido señaladas por numerosos expertos como las más prometedoras materias primas para la producción de biocombustibles de 3ª generación. A partir de ellas se puede producir un aceite, que, tras un proceso de refinado, puede ser utilizado como biodiésel y, además, si son manipuladas de forma genética, se pueden obtener todo tipo de combustibles.

Las microalgas presentan un rendimiento de producción muy elevado y pueden ser producidas en sistemas cerrados, al aire libre y en fotobiorreactores. No obstante, existen una serie de desafíos a superar como son las elevadas cantidades de nitrógeno y fósforo que necesitan estos organismos para su crecimiento, así como el alto coste, tanto de la inversión como del mantenimiento, de dichos cultivos [41].

2.2.2.2 Rutas termoquímicas para la producción de biocombustible de 2ª generación

Como se mencionó anteriormente, las rutas termoquímicas principales de conversión de la biomasa lignocelulósica son la gasificación, licuefacción y pirólisis [42]. Los principales procesos, los portadores de energía intermedios y los productos energéticos finales resultantes se ilustran en la **Figura 7**.

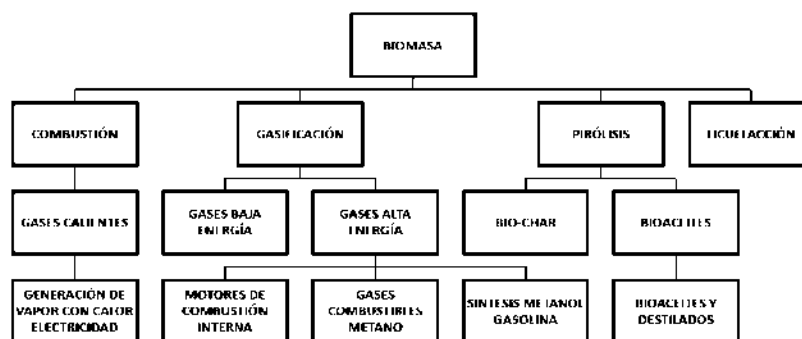


Figura 7. Principales procesos termoquímicos para la obtención de biocombustibles de segunda generación [42].

❖ Gasificación

Consiste en un proceso de oxidación parcial (es decir con restricción parcial de O_2) a altas temperaturas (800-900 °C), que permite la transformación de la biomasa en productos gaseosos, como hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano y vapor de agua, con composición variable, dependiendo de las características de la biomasa así como del agente gasificador (oxígeno puro o aire, humedad, etc) y las condiciones del proceso [43], siendo el tipo de biomasa más adecuado, el que presenta altos contenidos en celulosa y lignina.

Si se produce gas de síntesis ($CO + H_2$), dependiendo de su composición, se puede sintetizar muchos productos a partir de él. El gas de síntesis se puede limpiar de contaminantes como el alquitrán y eliminar de manera efectiva los componentes inorgánicos. En la **Figura 8** se observan los procesos más importantes estudiados actualmente. En el caso de realizar una síntesis de Fisher-Tropsch, el producto obtenido consiste en una mezcla de hidrocarburos con una distribución muy amplia de pesos moleculares, que van desde los gases hasta las ceras, pasando por gasolina, keroseno y gasóleo. La naturaleza y proporción de los productos depende del tipo de reactor y de catalizador (hierro o cobalto). En general, los procesos que operan a alta temperatura producen una mayoría de gasolinas olefínicas,

mientras que los de baja temperatura dan sobre todo gasóleos parafínicos [38]. Por otro lado, también se puede obtener metanol a partir del gas de síntesis, y a partir de metanol es posible obtener biocombustibles como el etanol o el dietiléter.

La reacción “Water Gas Shift” es una reacción química en la que el CO del gas de síntesis obtenido por la hidrólisis de la biomasa residual, reacciona con vapor de agua para obtener CO_2 y H_2 . Esta reacción es muy importante para la producción de H_2 de alta pureza, y para la síntesis de NH_3 [44].

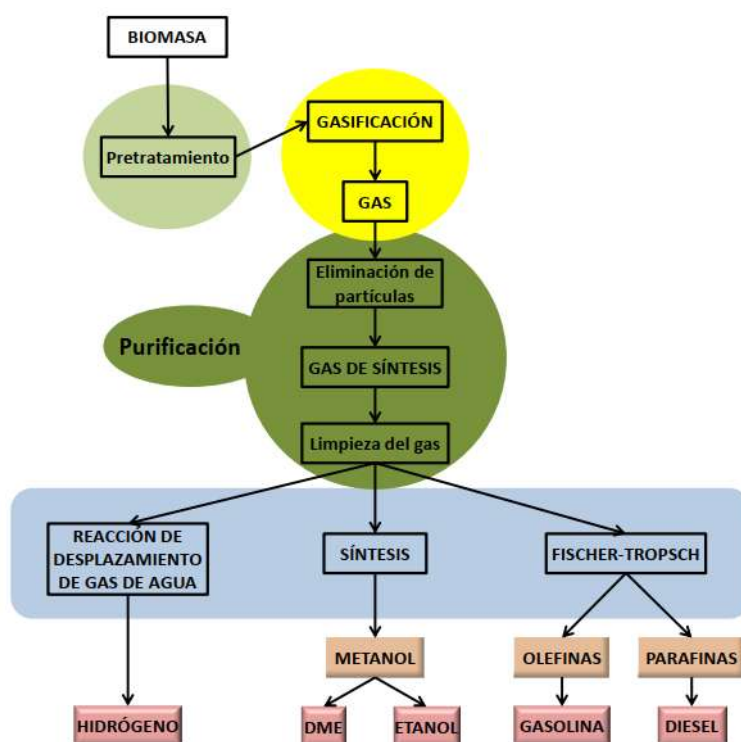


Figura 8. Procesos de gasificación de biomasa más importantes a nivel industrial [38].

❖ Licuefacción

La licuefacción es un proceso solvotérmico de descomposición de la biomasa. En este procedimiento, las moléculas complejas de celulosa y lignina se descomponen en otras más pequeñas e inestables que, tras una serie de reacciones de polimerización, dan lugar a la formación de un líquido aceitoso llamado bio.oil. En este proceso la biomasa se pone en contacto con agua y catalizadores básicos, como carbonato sódico, se calienta a temperaturas entre 250 y 450 °C, a presiones comprendidas entre 5 y 20 atm y tiempos de residencia por encima de 30 min [5]. El

producto primario es un líquido orgánico, con un contenido en oxígeno reducido (alrededor del 10 %). Como subproducto se obtiene también una fase acuosa en la que se encuentran una amplia variedad de compuestos orgánicos solubles.

❖ Pirólisis

Este proceso consiste en la descomposición térmica de la biomasa, al igual que la combustión, pero en este caso, en ausencia total de oxígeno. Es un proceso endotérmico, usándose como combustible parte de la biomasa que se va a someter a pirólisis u otro compuesto obtenido en el mismo proceso.

La descomposición de la materia comienza hacia los 250 °C y por lo general termina entre los 500 y 600 °C, excepto en el caso de usar residuos sólidos urbanos, donde la temperatura puede llegar a los 750-900 °C. Los productos que se obtienen mediante este proceso dependen de las características de la biomasa, y serán gaseosos (biogás), residuos sólidos (biocarbón) y líquidos (bioaceites), destacando este último biocombustible, apto para la producción de biodiésel. Así, la pirolisis, como método para la conversión de biomasa es comúnmente utilizada para la producción comercial de una amplia gama de combustibles, disolventes, productos químicos y otros productos de materias primas de biomasa [34].

2.2.2.3 Tipos de procesos de pirólisis

La pirólisis desde un punto de vista químico es un proceso complejo, debido a que para llevarla a cabo se deben tener en cuenta muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, el tipo de reactor empleado, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso [45]. Como se muestra en la **Tabla 2**, los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a las condiciones de operación empleadas, como la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis “flash” de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis. La pirólisis convencional también suele ser llamada pirólisis lenta. Los términos “lenta y rápida” son algo arbitrarios, sin tener una precisión exacta sobre los tiempos de residencia o temperaturas de cada

proceso. Además, según el tipo de condiciones de operación en las que se trabaje, la pirólisis producirá distinta cantidad de fracción líquida o gas, así como concentraciones diferentes de los compuestos obtenidos.

Tabla 2. Métodos de pirólisis, condiciones y productos [46].

Tipo de pirólisis	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos mayoritarios
Carbonización	Días	Muy lenta	400	Bio-char
Convencional	5-30 min	Lenta	600	Sólidos, aceites, gases
Rápida	0.5-5 s	Muy rápida	650	Biocombustible
Flash (líquido)	<1 s	Rápida	<650	Biocombustible
Flash (gas)	<1 s	Rápida	<650	Químicos y gas
Ultrarrápida	<0.5 s	Muy rápida	1000	Químicos y gas
Vacío	2-30 s	Media	400	Biocombustible
Hidro-pirólisis	<10 s	Rápida	<500	Biocombustible
Metano pirólisis	<10 s	Rápida	>700	quimicos

2.3 Proceso de hidrotratamiento catalítico

El primer hidroprocesamiento catalítico, conocido como el proceso Sabatier, fue realizado por primera vez por el químico francés Paul Sabatier en 1891 [47]. Descubrió que la introducción de una traza de catalizador de Ni facilitó la reacción de hidrogenación con hidrocarburos gaseosos. Los procesos de hidrotratamiento catalítico se han utilizado durante mucho tiempo como una técnica poderosa en muchas industrias de producción de combustibles, como los procesos de refinación y licuefacción de petróleo [9,48-50].

El proceso de hidrotratamiento convencional consiste en varias reacciones como: HDS, HDN, HDM y la HDO como se mencionó anteriormente. Durante estas reacciones, las especies de heteroátomos tales como azufre, nitrógeno, metal y oxígeno (de alimentaciones líquidas derivadas del carbón) se eliminan mediante hidrogenólisis de los enlaces de heteroátomos de C de los reactivos mediante hidrógeno [51,52]. En la **Figura 9** se presentan ejemplos de reactivos típicos que se encuentran en el petróleo.

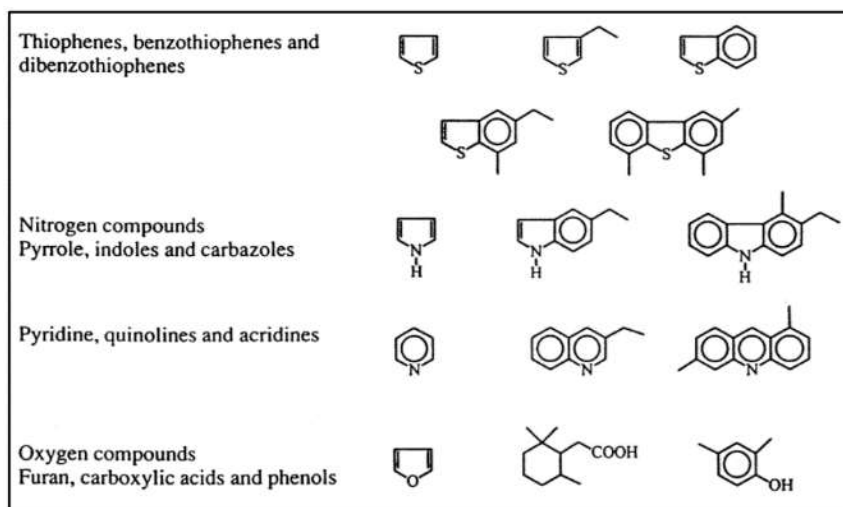


Figura 9. Reactantes típicos del petróleo que contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno [52].

Los procesos industriales de hidrotratamiento se han realizado como reacciones trifásicas (gas hidrógeno, materia prima líquida y catalizadores sólidos), en varios reactores catalíticos multifásicos de lecho empacado, como los reactores de lecho percolador o de lecho bullente, a temperatura y presión elevadas [52]. En un sistema de reacción catalítica multifase donde coexisten gas, líquido y sólido, los procesos de transporte físico, como las difusiones externas e internas, son a menudo más responsables de limitar la velocidad de la reacción [53,54]. En la **Figura 10** se muestra un esquema simplificado de los reactores de lecho empacado para reacciones trifásicas (gas-líquido-sólido). En tales sistemas, el gas hidrógeno debe difundirse primero a través de la interfase gas-líquido, disolverse en la masa de materia prima líquida y luego, junto con el reactivo líquido, difundirse a través de los poros del catalizador y finalmente reaccionar en los sitios activos. Por lo tanto, siempre se requiere alta presión de hidrógeno para facilitar la difusión de hidrógeno a través de la interfase gas-líquido y para incrementar la solubilidad del hidrógeno en el reactivo líquido. Además, las reacciones de HDO se realizan a altas temperaturas ya que las altas temperaturas facilitan una tasa adecuada de conversión por masa de catalizador o volumen del reactor.

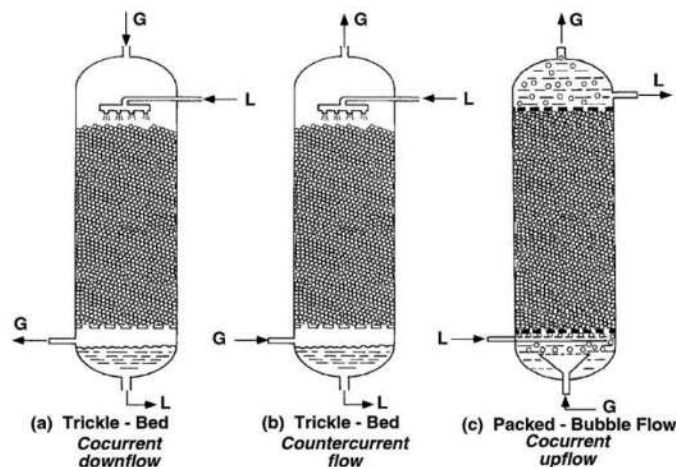
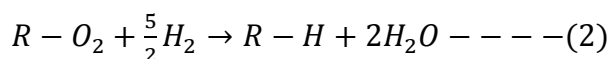


Figura 10. Diagramas esquemáticos de sistemas de reactores trifásicos. (a) Lecho percolador en modo co-corriente, (b) Lecho percolador en modo contracorriente y (c) Lecho empacado con flujo de burbujas [55].

2.3.1 Hidrodesoxigenación catalítica (HDO)

Para el caso particular de la hidrodesoxigenación, el oxígeno presente en los compuestos es eliminado en forma de agua mediante el uso de una fuente de hidrógeno. Por lo tanto, el esquema de reacción sería el que se muestra en la ecuación 2:



Durante la reducción del contenido en oxígeno presente en el biocombustible durante el proceso de HDO se realiza mediante saturación de dobles enlaces C=O, a través de la ruptura de enlaces C-O y mediante la formación de enlaces C-H. Además, durante las reacciones de eliminación de oxígeno también se promueve la saturación de los anillos aromáticos debido a la presencia de hidrógeno en exceso. Habitualmente, el proceso de HDO se realiza empleando altas presiones de hidrógeno (30-150 bar), elevadas temperaturas de reacción (200-350 °C) y en presencia de un catalizador heterogéneo. Además de las reacciones anteriores expuestas, dependiendo del catalizador utilizado y debido a la complejidad del alimento (biocombustible), durante el proceso de HDO pueden producirse otra serie de reacciones secundarias como pueden ser: reacciones de descarbonilación, craqueo e hidrocrqueo como se muestran en la **Figura 11**.

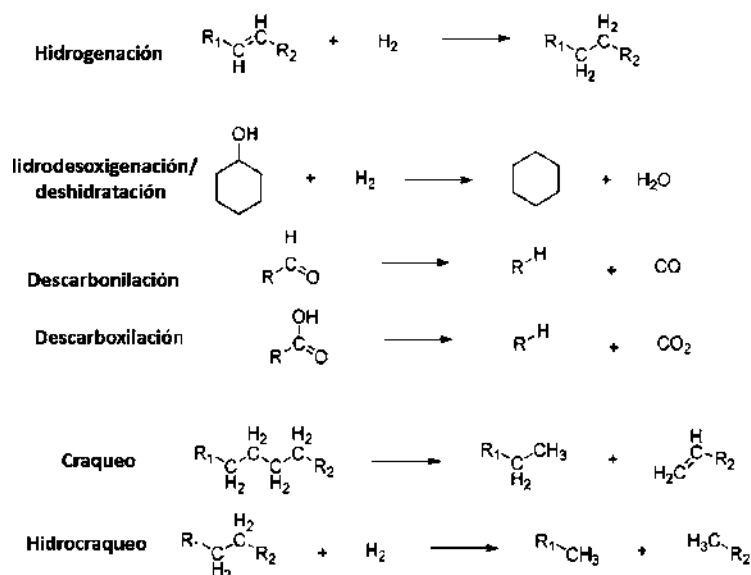


Figura 11. Reacciones principales y secundarias en el proceso de HDO [56,57].

La eliminación de oxígeno en forma de CO, mediante reacciones de descarbonilación, no es deseable en el proceso de HDO, puesto que lleva consigo una disminución del contenido energético del biocombustible debido a la pérdida de un átomo de carbono por cada átomo de oxígeno extraído. Por lo tanto, la eliminación de oxígeno mediante deshidratación (desoxigenación directa) es la ruta que se debe priorizar. La ruta de desoxigenación directa es preferible a la hidrogenación con objeto de minimizar el consumo de hidrógeno y mantener un alto contenido de compuestos aromáticos.

El proceso de HDO conlleva a un aumento tanto de la densidad energética como de la estabilidad y una reducción de la viscosidad del biocombustible [56]. Adicionalmente, si se consigue priorizar la eliminación del oxígeno mediante deshidratación, se obtiene agua como subproducto de reacción, que es medioambientalmente inocua.

2.3.1.1 Hidrodesoxigenación del anisol

El anisol consiste de un anillo aromático con un solo grupo metoxi (-OCH₃) y su hidrodesoxigenación sigue dos rutas de reacción [58,59] como se muestra en la **Figura 12:**

1. Transalquilación hacia tolueno, cresoles y xilenoles y desmetilación de anisol a fenol.

2. Anillo de hidrogenación e hidrogenación de fenol a ciclohexano y benceno.

De todos los compuestos modelo que contienen fenol en el biocombustible, el anisol ha sido el menos estudiado a pesar de que tiene una estructura similar a los principales productos de la despolimerización de la lignina durante la pirólisis rápida de la madera [59]. La escisión directa del grupo metoxi en el anisol es débil porque el enlace $C_{aromático}-O$ es más fuerte que el enlace $C_{metil}-O$ [59]. La hidrogenólisis e hidrocrqueo del enlace $C_{aromático}-O-C_{metil}$ en el compuesto modelo anisol requirió un catalizador bifuncional que consistía en un metal y un ácido [60].

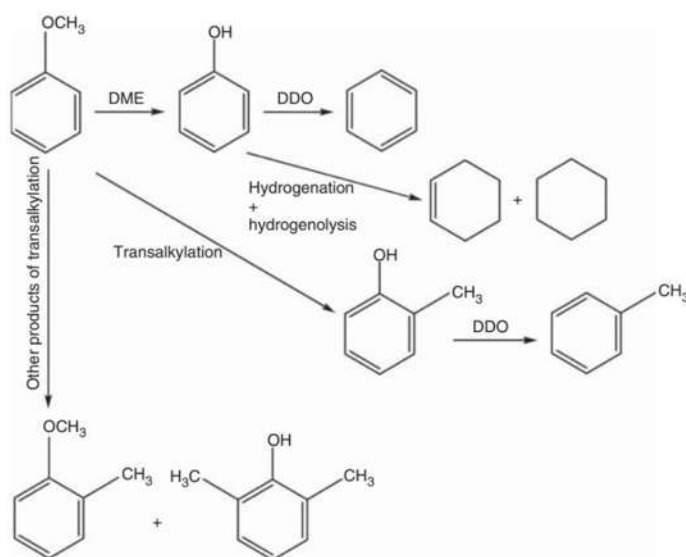


Figura 12. Rutas de conversión de HDO de anisol. DME, desmetilación; DDO, desoxigenación directa [61].

2.3.1.2 Catalizadores empleados en la hidrodesoxigenación (HDO) de biocombustibles

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de HDO son termodinámicamente favorables y muy exotérmicas, pero no suelen producirse en ausencia de un catalizador, ya que necesitan elevadas temperaturas de reacción para que se lleven a cabo a una velocidad apreciable. Esto es debido a la gran estabilidad que posee la molécula de hidrógeno, la cual necesita la presencia de un catalizador capaz de adsorberla químicamente y que, posteriormente, debilite y rompa el enlace que une los dos átomos de hidrógeno. Adicionalmente, un sistema catalítico idóneo debería presentar una buena

resistencia a la desactivación y una levada eficacia en el proceso de eliminación de oxígeno.

Se han desarrollado numerosos sistemas catalíticos con diferentes fases activas y soportes para el proceso de HDO. Entre todos ellos, destacan, por su mayor actividad catalítica, los catalizadores basados en sulfuros metálicos (catalizadores utilizados en la industria del refinado del petróleo), metales nobles y de transición, nitruros y carburos metálicos, y fosfuros metálicos. Como soportes se han utilizado un amplio rango de materiales (carbones, ZrO_2 , SiO_2 , MgO , zeolitas, etc) con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales. En la **Tabla 3** se muestran los catalizadores más empleados en la reacción de HDO.

Tabla 3. Clasificación de los catalizadores más empleados en las reacciones HDO [62].

Catalizadores	Ejemplos
Sulfuros de metales de transición	MoS_2 , NiMoS_2 , CoMoS_2 soportados
Metales nobles	Ru, Rh, Pt, Pd, Re, Pt-Rh, Pd-Rh, Pd-Cu, Pd-Fe, Pt-Re, Ru-Mo soportados
Metales comunes	Cu, Ni, Ni-Cu, Ni-Fe y Ni Raney soportados
Fosfuros metálicos	Ni_2P , MoP , NiMoP , CoMoP , Fe_2P , WP , RuP
Otros metales	NiMoB , nitruros (Mo_2N) y carburos (Mo_2C) y MoO_2 y MoO_3
Catalizadores bifuncionales	Catalizadores de metales nobles o de metales comunes con ácidos acuosos como CH_3COOH , H_3PO_4 , y Nafion o ácidos sólidos como HZSM-5, H-Beta, H-Y, zirconia sulfatada, y Nafion soportado; metales como Pt, Pd, y Ni soportados sobre ácidos sólidos como HZSM-5, H-Beta, y HY

2.3.1.3 Catalizadores basados en niobio

El uso de catalizadores que contienen niobio para la hidrodeshidrogenación total fue reportado por primera vez por Dumesic y col., 2008 [63]. Los autores utilizaron Pt/NbOPO_4 para catalizar la hidrodeshidrogenación de aductos aldólicos de compuestos furánicos a alcanos líquidos en un reactor de lecho fijo y encontraron que el rendimiento

catalítico de Pt/NbOPO_4 era superior en actividad catalítica en comparación con el catalizador de $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Wang y col., 2011 [64] realizaron la hidratación/hidrogenación del diol C_8 , que se obtuvo a partir de la apertura selectiva del anillo/hidrogenación del 4-(2 furil)-3 buten-2-ona) a octano en un reactor de lecho fijo. Ellos encontraron que el Pt/NbOPO_4 no solo puede convertir octanodiolos en octano mediante deshidratación/hidrogenación, sino que también puede convertir 4-(2-tetrahidrofuril)-2butanol en octano mediante deshidratación de apertura de anillo e hidrogenación en condiciones muy suaves (165 – 175 °C, 25 bar).

Un catalizador de Pd soportado con fosfato de niobio era activo para la HDO de triglicéridos a alcanos C_{7-8} al facilitar la hidrogenólisis de los grupos éster, así como al suprimir las escisiones de enlaces C-C [65].

Por otro lado, es bien sabido que los metales de transición como el Ni, Co o Fe, actúan como promotores y pueden también catalizar la hidrogenación [66]. El átomo de Ni tiene más afinidad por las moléculas de H_2 , lo que ayuda a la hidrogenación [67]. El Ni ha sido usado extensamente en la hidrogenación desde que Sabatier descubrió su actividad. El Co es una fase activa económica en comparación con los metales nobles. Es un componente del catalizador de hidrotratamiento típico $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ y es activo para HDO [68]. Y el Fe ha sido citado como un promotor prometedor debido a su bajo costo, abundancia y efectividad en el rendimiento catalítico. En este sentido, se ha utilizado Fe/SiO_2 para la mejora en fase gaseosa del guayacol como un compuesto modelo para estudiar la capacidad del Fe para romper enlaces hidroxilo y metoxilo en anillos aromáticos [69].

CAPITULO 3. Metodología

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma en que fue preparado [70], esto es, las propiedades físicas y químicas de un catalizador serán determinadas por el método que se haya seguido para su preparación. Los procedimientos para su preparación requieren que las condiciones de síntesis sean muy particulares y algunas veces complejas. A continuación, se explicarán los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en la presente tesis.

3.1 Preparación de los catalizadores soportados en SBA-15

3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores soportados fueron: Pluronic P123[Poli(etileneglycol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol)] ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{20}\text{EO}_{20}$) de Sigma-Aldrich, Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) al 95% de Technical VWR Prolabo Chemicals; Hidróxido de Sodio (NaOH) de Technical VWR Prolabo Chemicals y una solución de Silicato de Sodio de Sigma-Aldrich.

Las sales precursoras utilizadas en la síntesis fueron: Nitrato de Fe(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$) de Sigma-Aldrich, Nitrato de Co(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) de Sigma-Aldrich, Nitrato de Ni(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) de Alfa Aesar y Oxalato de Nb(V) ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20} \times \text{H}_2\text{O}$) de Alfa-Aesar. Se utilizó Ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) de Scharlau Chemie para disolver el oxalato de Nb(V).

3.1.2 Síntesis de los catalizadores

Como soporte catalítico se sintetizó una sílice mesoporosa tipo SBA-15 de bajo costo siguiendo el método reportado por Cazalilla y col., 2007 [71]. Se sintetizaron tres catalizadores bimetálicos usando este soporte y 5 % en peso de la carga metálica total ($\text{X} + \text{Nb}$), $\text{X} = \text{Fe}$, Co y Ni y una relación molar $\text{X}/\text{Nb} = 1$ en todos los casos. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo mediante el método de impregnación a humedad

incipiente. Para ello, se impregnó en primer lugar el soporte SBA-15 con oxalato de Nb, disolviendo la cantidad adecuada en una solución de ácido oxálico 0.1 M, una vez que se impregnó el soporte con la sal de Nb (Nb/SBA-15), se secó en un horno a 60 °C/24 h, y subsecuentemente se calcino a 450°C/2 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. A continuación, se impregnaron las correspondientes soluciones salinas de Fe, Co y Ni (4.6 % en peso experimentalmente) en el precursor Nb/SBA-15. Los precursores catalíticos (FeNb/SBA-15, CoNb/SBA-15 y NiNb/SBA-15) se secaron y calcinaron bajo las mismas condiciones que el Nb/SBA-15 (**Figura 13**). Los catalizadores se nombraron como FeNb, CoNb y NiNb.



Figura 13. Preparación de catalizadores mediante co-impregnación.

3.1.3 Activación de los catalizadores soportados

Finalmente, los catalizadores se redujeron dentro del propio reactor en una corriente de H₂ a T = 450 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

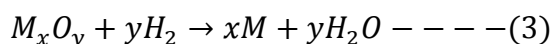
3.2 Caracterización fisicoquímica

Los parámetros importantes de los catalizadores, como la textura y la superficie química, son determinantes para poder relacionar su actividad catalítica con sus propiedades. Así,

la caracterización de catalizadores se convierte en un punto clave en cualquier estudio en el campo de la catálisis. En la siguiente sección, se describen de forma general las técnicas y condiciones experimentales utilizadas.

3.2.1 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H₂)

La reducción a temperatura programada (TPR por sus siglas en inglés) es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos dispersos sobre un soporte ya que, permite determinar la temperatura, fases precursoras, interacciones con el soporte y el grado de reducción de estos óxidos que son atravesados por un gas reductor (usualmente hidrógeno diluido en un gas inerte) mientras son calentados continuamente. El progreso de la reducción se mide por la disminución en la proporción de H₂ en la mezcla que sale del reactor [72]. Esta técnica es muy útil y es usada principalmente para investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El esquema estándar comúnmente usado es el siguiente: se reduce el catalizador pasando a través de él una cantidad fija de una mezcla (5% H₂/Ar) contenida en un reactor, el cual se encuentra en una línea de calentamiento. Se utiliza un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas. Luego, la señal TCD se convierte en concentración de gas activo mediante calibración del TCD. Integrando el área bajo la curva de señal TCD vs. tiempo produce el gas total consumido. La **Figura 14** muestra un perfil RTP para la reacción que se muestra en la ecuación 3:



donde M_xO_y es un óxido de metal.

La figura ilustra un espectro RTP donde el pico máximo indica la temperatura que corresponde a la tasa máxima de reducción. El trazo A muestra la salida de la señal TCD en función del tiempo. El trazo B muestra la temperatura en función del tiempo para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 400 °C.

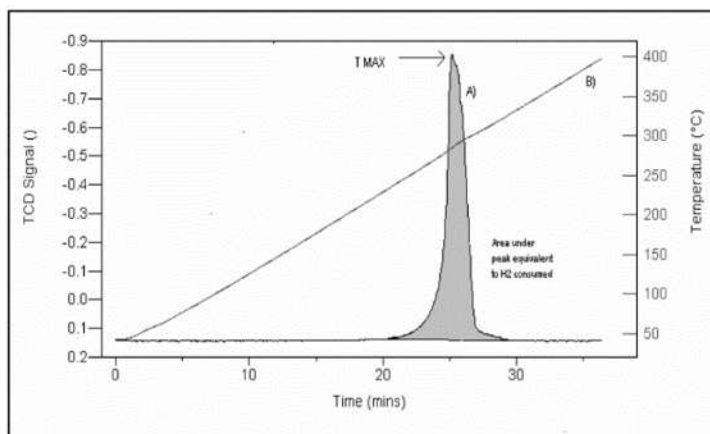


Figura 14. Perfil de reducción a temperatura programada para un óxido metálico [72].

Para llevar el análisis, cada muestra se limpió en un flujo de He (35 ml/min) a 100 °C por media hora; después de enfriar el horno a 45 °C, las muestras se calentaron en un flujo de H₂/Ar (5% Vol) (45 ml/min) a 700 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La medición se registró en un cromatógrafo Shimadzu GC-14b.

3.2.2 Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃)

El carácter ácido-básico de los catalizadores sólidos es un factor determinante para su aplicación en muchas reacciones industriales. Esta técnica estudia la caracterización de la basicidad y acidez de un sólido mediante la desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés). La técnica se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura [73]. La cantidad desorbida a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados. La temperatura correspondiente al nivel máximo de la señal de desorción es representativa de la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La aparición de varios máximos se puede interpretar como debido a la existencia de heterogeneidad de la superficie, que en este caso contendría sitios de adsorción de diferentes fuerzas. Esta técnica se suele usar para determinar la acidez de ciertos sólidos, habitualmente con amoníaco. De este modo, midiendo la cantidad de base desorbida y la posición de los picos de desorción se puede obtener información sobre el número total de centros activos

y su fuerza. El amoníaco es una molécula adecuada para este propósito debido a su fuerte basicidad, su habilidad para adsorberse en sitios de fuerzas distintas y su pequeño diámetro cinético, que permite localizar sitios ácidos en poros muy estrechos. En la **Figura 15** se muestran los perfiles de la señal TCD asociados a ensayos DTP-NH₃ sobre muestras de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃. A partir de la forma y posición de los picos es posible determinar el número y la fuerza de los diferentes centros ácidos presentes en la alúmina y el platino soportados. El área de los picos es proporcional a la cantidad de amoníaco desprendido, y por tanto al número de centros ácidos presentes en las muestras que interaccionan con las moléculas de amoníaco. Por otro lado, la temperatura a la cual aparecen los picos de desorción proporciona información acerca de la fuerza ácida de estos centros. Cuanto mayor sea la fuerza de los centros ácidos, más fuertemente retendrán la molécula de amoníaco y mayor será la temperatura necesaria para que se desorban.

Desde el punto de vista de la temperatura de reacción, la ventaja que presenta esta técnica radica en que incluye el intervalo de temperatura de reacción (150-200 °C), proporcionando información acerca de la existencia, tipo y cantidad de los sitios ácidos presentes.

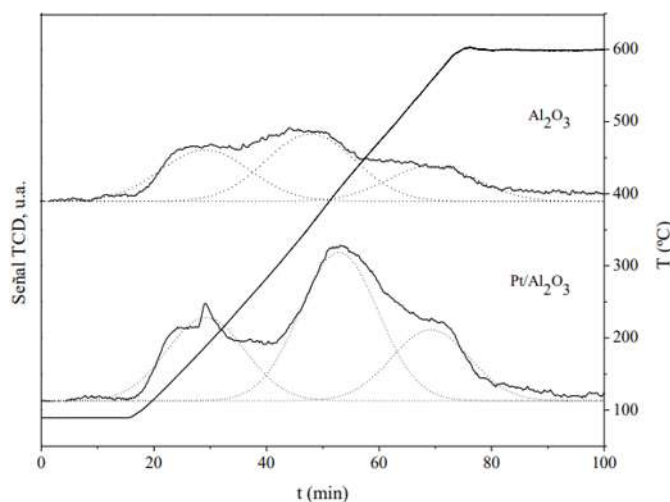


Figura 15. Perfil de la señal TCD asociados a ensayos TPD de amoníaco de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ [73].

La fuerza y concentración de los centros ácidos para los catalizadores reducidos se determinó mediante DTP-NH₃ colocando 80 mg del catalizador reducido en un porta

muestras de cuarzo a través del cual se hizo pasar un flujo de He (35 ml/min) mientras se incrementaba la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min; después de haberlo dejado enfriar a 100 °C, se pasó un flujo de amoníaco durante 5 min. Una vez que se removió el amoníaco fisisorbido a la misma temperatura mediante lavado con He (35 ml /min) se llevó a cabo el experimento de DTP-NH₃ aumentando la temperatura hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min bajo el mismo flujo de He. La composición del efluente se determinó usando un detector TCD previa calibración del mismo.

3.2.3 Fisisorción de N₂

La técnica de fisisorción de N₂ es utilizada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La IUPAC clasifica los poros de un material de acuerdo a su tamaño como se muestra a continuación:

- Microporos: tamaño menor a 2 nm
- Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm
- Macroporos: tamaño mayor a 50 nm

Por su forma se describen de forma cualitativa como se observa en la figura poros:

- Poros cerrados “closed” a
- Poros abiertos “open” b, c, d, e, f
- Poros discontinuos “blind” b, f
- Poros continuos “through” e
- Poros cilíndricos “cylindrical” c, f
- Poros de entrada angosta o cuello de botella “ink bottle” b
- Poros en forma de embudo “funnel” d
- Poros en forma de rendija “slit”

La g en la **Figura 16** poros representa la aspereza de la superficie.

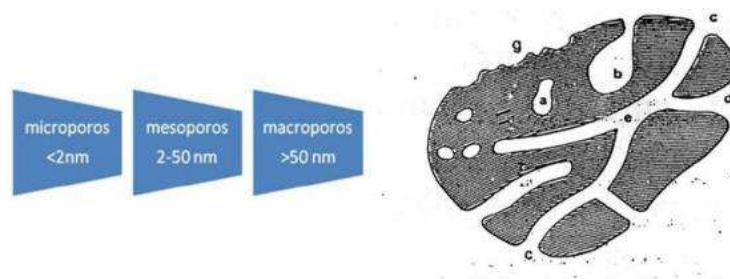


Figura 16. Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido degasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. La adsorción es el proceso donde la concentración de moléculas aumenta al difundirse a una superficie adsorbente, interactuando con el sorbente y construyendo capas sobre la superficie sólida, como se muestra en la figura de adsorción. Por el contrario, el proceso inverso de adsorción, donde las moléculas adsorbidas escapan de una superficie sorbente se llama desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce una histéresis. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión relativa (P/P_0), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido nos permiten también calcular el área superficial del sólido, tamaño de poro y su distribución. La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente.

De acuerdo con las características de la isoterma, estas se pueden dividir en seis tipos (**Figura 17**); los primeros cinco tipos de isotermas de adsorción se originan del trabajo de Thomas y col., [74], y el último fue agregado por Hansen y col., [75]. La isoterma tipo I presenta una adsorción inicial rápida a bajas presiones, con una cantidad límite a altas

presiones (región plana); la isoterma es reversible en algunos casos. Esta isoterma normalmente aparece en polvos microporosos.

- ❖ **Isoterma tipo I:** Es representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción de microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad adsorbida tiende a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato.
- ❖ **Isoterma tipo II:** Se identifican los materiales macroporosos. En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas. A medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. La isoterma tipo IIa es frecuente en sólidos meso y macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. Se caracteriza porque la isoterma de desorción se superpone exactamente sobre la de adsorción; la adsorción-desorción es totalmente reversible. La isoterma tipo IIb, es típica de los agregados no rígidos, como es el caso de cementos y pigmentos. La desorción origina un ciclo de histéresis, a presiones relativamente altas y aparece un bucle tipo H, generalmente debido a condensación intra-particular.
- ❖ **Isoterma tipo III:** Es de tipo convexa, representativa de sistemas en los cuales las interacciones adsorbato-sorbente son muy débiles. Es característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- ❖ **Isoterma tipo IVa:** es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un ciclo de histéresis debido a la condensación capilar en los mesoporos. El tipo IVb, por el contrario, no presenta bucle de histéresis sino un único escalón en la adsorción y en la desorción. Se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.
- ❖ **Isoterma tipo V:** Al igual que el tipo III, representan interacciones débiles adsorbente-sorbato.
- ❖ **Isoterma tipo VI:** Está asociada a una adsorción capa a capa sobre superficies uniformes. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, en la que cada capa contribuye positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Esta isoterma no es muy habitual.

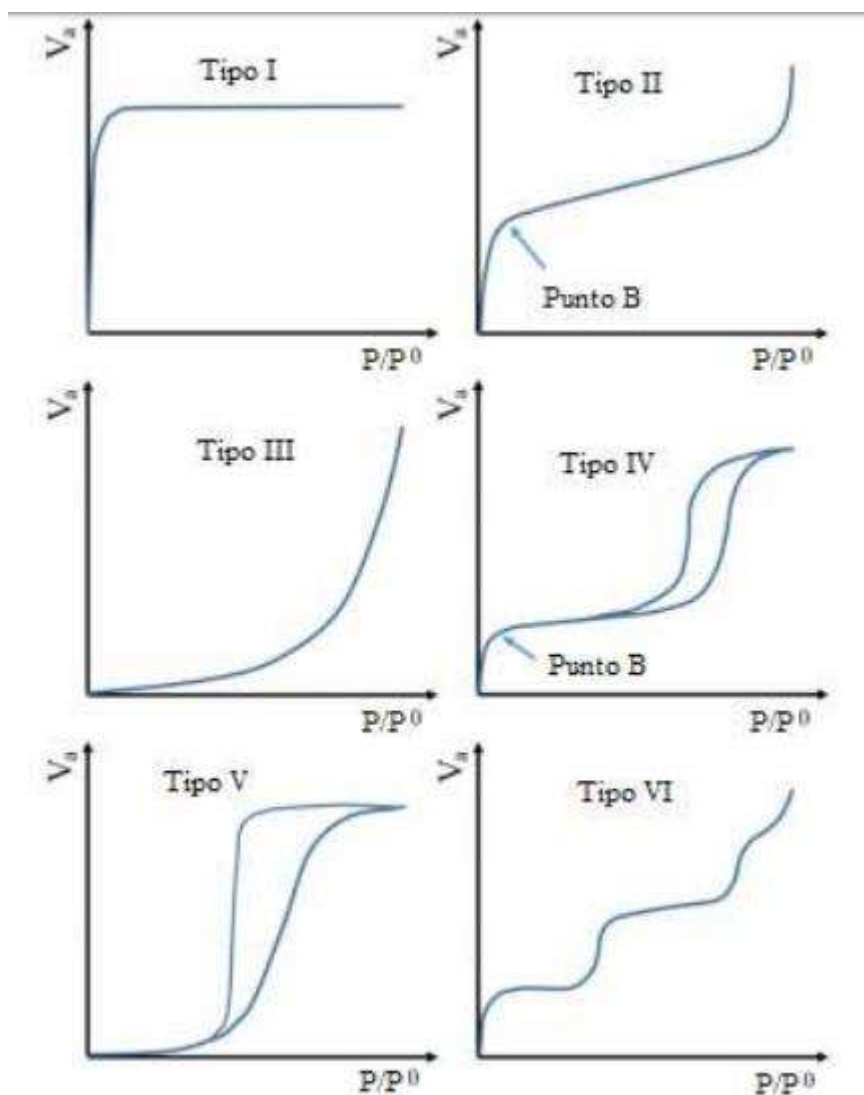


Figura 17. Clasificación de los tipos de isothermas [74,75].

La mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (**Figura 18**) como isothermas tipo H1, H2 Y H3 y se propusieron por primera vez por Langmuir y col., 1916, 1918 [76,77] como isothermas tipo A, E Y B respectivamente.

- La H1 presenta un ciclo estrecho, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. Esta isoterma se obtiene de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy estrechos, como los materiales de poros cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

- La H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un *plateau* pronunciado. La mayoría de los óxidos inorgánicos (geles de sílice) producen la isoterma tipo H2, que es la más habitual.
- Las H3 y H4 no presentan un *plateau* a presiones altas, por lo que a veces se dificulta determinar la rama de desorción. La H3 se obtiene al trabajar con poros de placas paralelas (forma de abertura), como son las arcillas pilareadas. La H4 es también características de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

La geometría y el tamaño de los poros afectan a la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rangos se puede clasificar a un material según la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales.

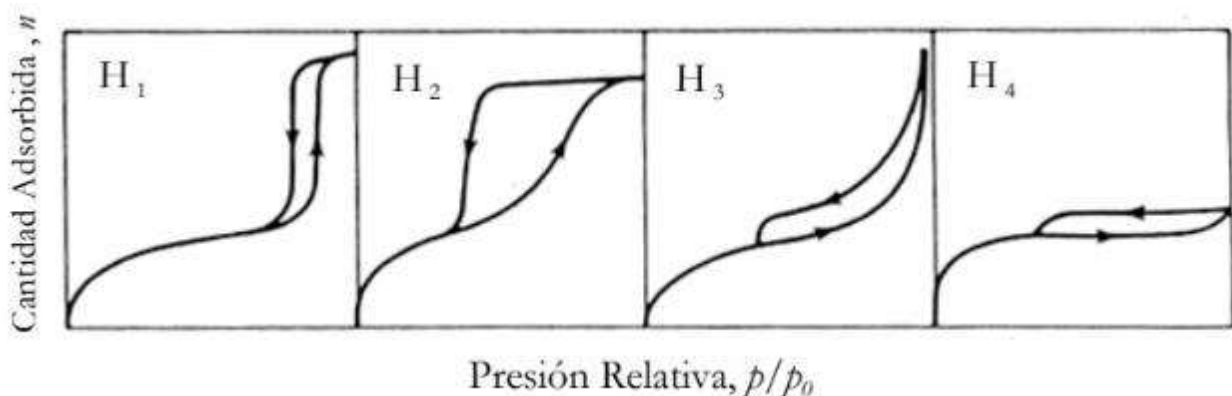


Figura 18. Isotermas con histéresis [76,77].

En la actualidad, para medir el área superficial de cualquier material poroso se utiliza el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mediante fisisorción de gases nitrógeno u oxígeno líquido a baja temperatura. La teoría BET, está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales son:

- ▲ No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial)

- ▲ No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- ▲ Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

Donde:

P = Presión de equilibrio de adsorción

P₀ = Presión de saturación del gas

V_a = Volumen del adsorbato correspondiente a la presión P

V_m = Volumen de adsorbato para cubrir la monocapa

C = Constante relacionada al calor de adsorción

En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas (**Figura 19**):

1. La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en las que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas del adsorbato. En esta región tiene lugar la formación de una monocapa.
2. La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
3. La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.
4. La cuarta región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

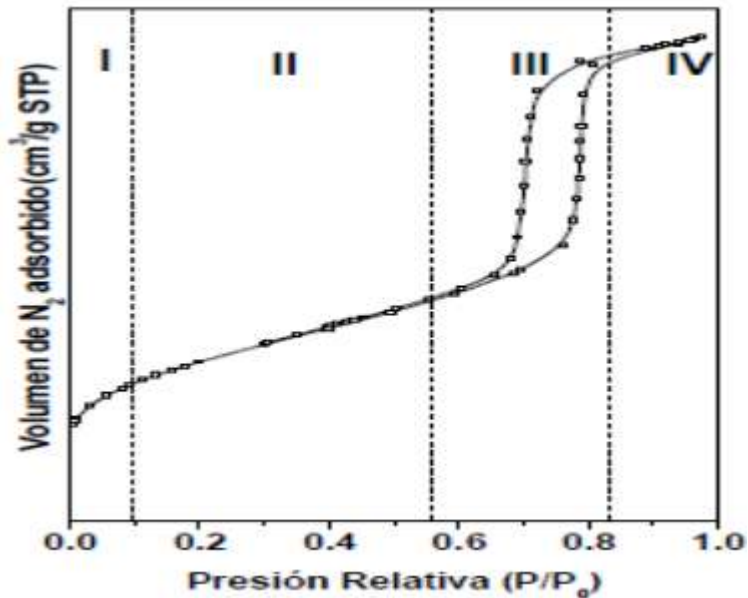


Figura 19. Regiones de isotermas [77].

Las determinaciones del área superficial especifican se realizaron con un equipo Micrometic ASAP 2020 mediante adsorción de N₂ a -196 °C utilizando la isoterma BET. Las muestras se desgasificaron a 150 °C por 10 h antes del análisis. La distribución de poros se obtuvo a partir de la isoterma de desorción siguiendo el método BJH. Las muestras se desgasificaron bajo una corriente de argón a 200 °C durante 2 h antes de la adsorción de N₂.

3.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas más antiguas y aplicada a la caracterización de catalizadores. Se utiliza para identificar las fases cristalinas dentro de los catalizadores mediante parámetros estructurales de red para obtener una indicación del tamaño de partícula [78]. La difracción ocurre por la dispersión elástica de los fotones de rayos X por átomos en una red periódica. Los rayos X dispersados que están en fase dan interferencia constructiva. La **Figura 20** se ilustra como la difracción de rayos X por planos cristalinos permite derivar los espaciamientos de red mediante la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \text{ donde } n = 1, 2, \dots \text{ --- (5)}$$

donde:

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre los planos

θ = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo

n = número de reflexiones

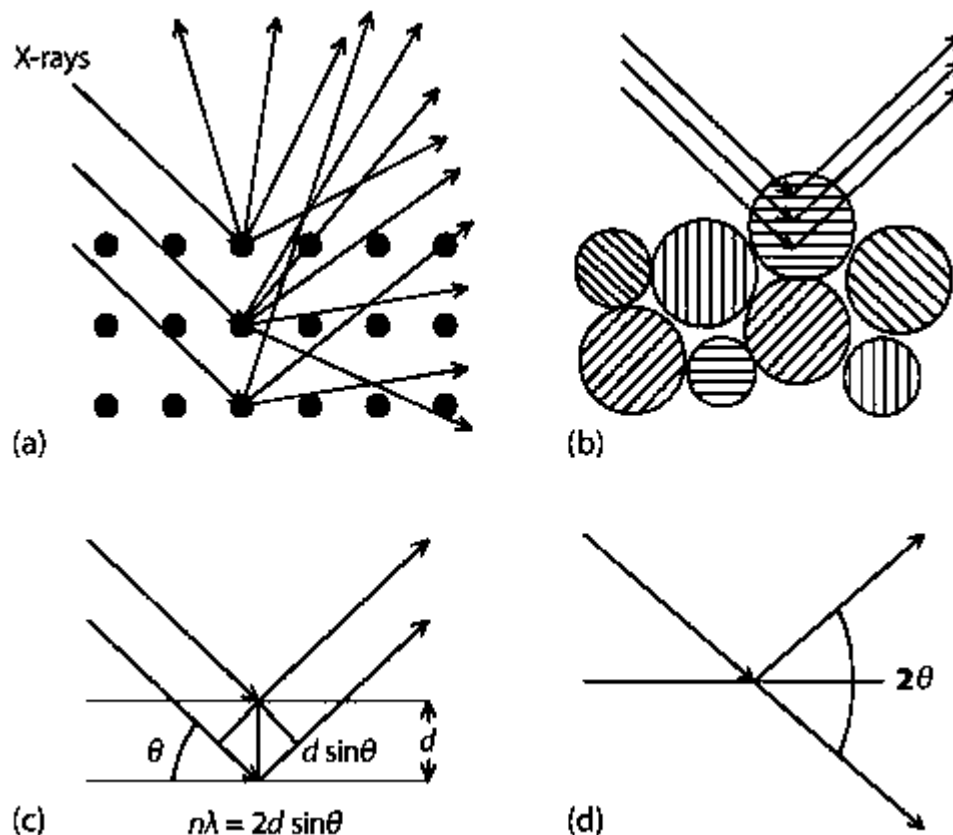


Figura 20. Esquema de los ángulos d de Bragg [78].

Si se miden los ángulos 2θ , bajo los cuales los rayos X que interfieren constructivamente abandonan el cristal, la ecuación de Bragg (2) da los espaciamientos de red correspondientes, que son característicos de un determinado compuesto. Con muestras en polvo, se produce una imagen de líneas de difracción (patrón de difracción) debido a que una pequeña fracción de las partículas de polvo se orientará de manera que, un cierto plano cristalino esté en ángulo exacto θ con el haz incidente para la interferencia constructiva (**Figura 20**).

En la caracterización de catalizadores, los patrones de difracción son utilizados principalmente para identificar las fases cristalográficas presentes en el catalizador.

La difracción de rayos X tiene una importante limitación: los picos de difracción claros solo se observan cuando la muestra posee suficiente orden de largo alcance. La ventaja de esta limitación es que el ancho (o la forma) de los picos de difracción proporciona información sobre las dimensiones de los planos reflectantes. Las líneas de difracción de cristales perfectos son muy estrechas, pero para tamaños de cristal por debajo de los 100 nm, se produce un ensanchamiento de la línea debido a una interferencia destructiva incompleta en las direcciones de dispersión donde los rayos X están desfasados.

Para el cálculo del tamaño del cristal se utiliza la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el tamaño del cristal con el ancho de la línea:

$$\langle L \rangle = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

donde:

L es una medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular al plano reflectante

λ = longitud de onda

β = ancho del pico

θ = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo

K = constante (habitualmente 1)

Una de las grandes ventajas de utilizar la difracción de Rayos X es su poder penetrante, ya que se puede utilizar para estudiar catalizadores en condiciones realistas en reactores *in-situ* especialmente diseñados. Esto permite monitorear reacciones en estado sólido como son la reducción, oxidación y sulfuración que juega un papel importante en la activación de los catalizadores.

En este sentido, el uso de radiación de sincrotrón como una fuente de DRX ofrece excelentes oportunidades, ya que los tiempos de recolección de patrones de difracción se acortan considerablemente. Además, la alta intensidad de la radiación proporciona datos con relación señal-ruido mucho mejor y, como consecuencia, se pueden determinar patrones con picos amplios de partículas pequeñas con mucha mejor precisión.

El punto fuerte de la difracción de rayos X para la caracterización de catalizadores es que da información clara e inequívoca de la estructura de las partículas que son lo suficientemente grandes, junto con una estimación de su tamaño, y puede revelar esta información bajo condiciones de reacción. La más importante de esta técnica es que no puede detectar partículas que sean demasiado pequeñas o amorfas. Por lo tanto, nunca se puede estar seguro de que no haya otras fases presentes que las detectadas por el equipo.

Para llevar a cabo el análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro automático PAN analytical X'pert Pro. Los patrones se registraron a alto ángulo entre 10 y 70° en 2 θ , con un tamaño de paso de 0.0167° (2 θ) y con un tiempo de conteo equivalente de ~60 s/paso, con configuración de reflexión Bragg-Brentano usando un monocromador primario Ge (111). Se utilizó una radiación monocromática Cu K α (λ = 1.5406 Å) y un detector X'Celerator. Para las mediciones a bajo ángulo, entre 1 y 5° en 2 θ , se utilizó un difractómetro BRUKER D8 Discover, usando un espejo Gobel con una rendija de 0.3° y un colimador del mismo diámetro en el haz primario. El detector era un EIGER bidimensional de DECTRIS.

3.2.5 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica bastante sencilla para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas [79-81]. Los electrones tienen longitudes de onda características menores a 1 Å, y se acercan a monitorear el detalle atómico. La **Figura 21** resume lo que sucede cuando un haz de electrones primario de energía entre 100 y 400 keV choca con una muestra:

- ✚ Dependiendo del grosor de la muestra, una fracción de los electrones atraviesa la muestra sin sufrir pérdida de energía. Como la atenuación del haz depende de la densidad y el grosor, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra.
- ✚ Los electrones son difractados por partículas si estas están orientadas favorablemente hacia el haz, lo que permite obtener información cristalográfica.

- ✚ Los electrones pueden chocar con átomos en la muestra y dispersarse; la retrodispersión se vuelve más efectiva a medida que aumenta la masa del átomo. Si una región de la muestra contiene átomos pesados (por ejemplo, Pt) que el entorno, se puede distinguir debido a un mayor rendimiento de electrones retrodispersados.
- ✚ Los electrones Auger y los rayos X son formados en la relajación de los átomos ionizados en el núcleo. Ambos contienen información específica del elemento y pueden utilizarse para análisis de composición.
- ✚ Los electrones excitan transiciones características en la muestra, que se pueden estudiar analizando la pérdida de energía que sufren los electrones primarios en la espectroscopía de pérdida de energía de electrones o en el modo EPEE. Cuando se combina con el escaneo, esto conduce a mapas de composición elemental de las muestras, con la oportunidad de obtener información sobre el estado de oxidación también en casos favorables.
- ✚ Muchos electrones pierden energía en una cascada de colisiones inelásticas consecutivas. La mayoría de electrones secundarios emitidos por la muestra sufren su último proceso de pérdida en la región de la superficie.
- ✚ La emisión de una gama de fotones desde UV hasta infrarrojos, denominada catodoluminiscencia, se debe principalmente a la recombinación de pares de electrones y huecos en la muestra.

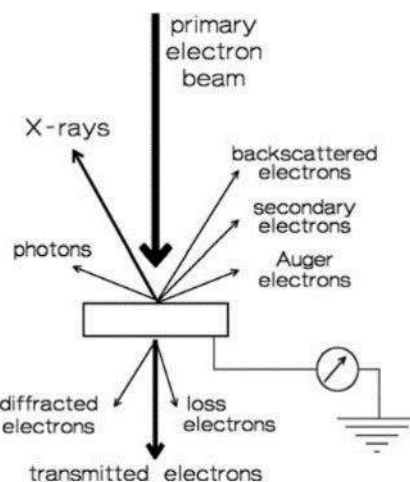


Figura 21. Interacción del haz de electrones con la muestra [79].

Por lo tanto, la interacción del haz primario con la muestra proporciona una gran cantidad de información sobre morfología, cristalografía y composición química. Usar la microscopía electrónica de transmisión para hacer una proyección de la densidad de la muestra es una forma rutinaria para estudiar los tamaños de partículas en catalizadores. La **Figura 22** muestra esquemáticamente cómo funciona la microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET). Un equipo MET es similar a un microscopio óptico si se reemplazan los lentes ópticos por electromagnéticos.

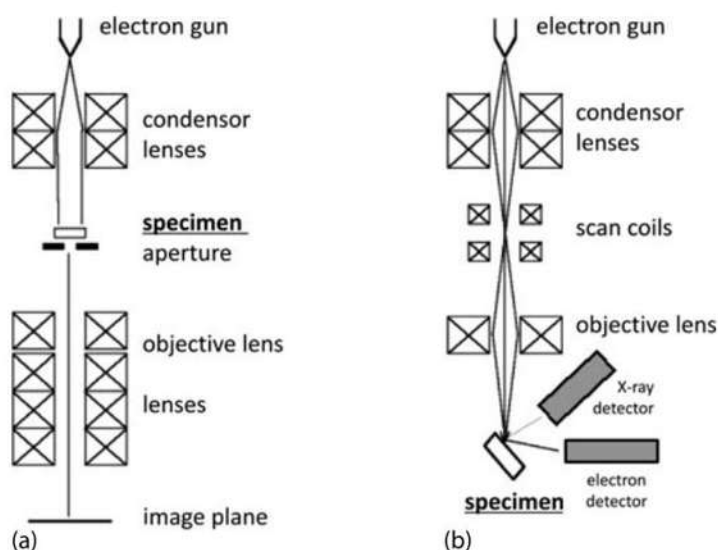


Figura 22. Esquema de un microscopio a) MET y b) MEB [79,80].

En la microscopía electrónica de transmisión, un haz de electrones primario de alta energía e intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos que inciden en la muestra. Como la atenuación del rayo depende de la densidad y grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la masa de la muestra, que es subsecuentemente magnificada por la óptica electrónica para producir la llamada imagen de campo brillante. La imagen de campo oscuro se obtiene de los haces de electrones difractados, que están ligeramente fuera del ángulo del haz transmitido. Las condiciones de operación típicas de un instrumento MET son electrones de 100 a 200 keV, vacío de 10^{-6} mbar, resolución de 0.5 nm y aumento de 3×10^5 a 3×10^6 . La microscopía electrónica de barrido implica raspar un haz de electrones estrecho sobre la superficie y determinar el rendimiento de electrones secundarios o retrodispersados

como una función del haz de electrones primario. Los electrones secundarios tienen en su mayoría bajas energías (alrededor de 5 – 50 eV) y se originan en la región de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados vienen de zonas más profundas y transportan información sobre la composición de la muestra debido a que los elementos pesados son dispersores más eficientes y aparecen más brillantes en la imagen.

Los instrumentos dedicados a MEB tienen una resolución de aproximadamente 5 nm. La principal diferencia entre MEB y MET es que MEB ve contraste debido a la topología y composición de una superficie, mientras que el haz de electrones en MET proyecta toda la información sobre la masa que se encuentra en una imagen bidimensional, que, sin embargo, es de resolución sub nanométrica.

Como se ilustra en la figura (interacción), un microscopio electrónico ofrece posibilidades adicionales para analizar la muestra. Los patrones de difracción permiten identificar fases cristalográficas como en DRX. Los rayos X emitidos son característicos de un elemento y permiten identificar la composición química de una parte seleccionada de la muestra. Esta técnica se conoce como análisis de rayos X de energía dispersa (EDX por sus siglas en ingles).

La distribución del tamaño de partícula se obtuvo mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un instrumento TALOS F200x que también opera en modo STEM (microscopía electrónica de barrido), con un detector HAADF, a 200 kV y 200 nA. El microanálisis se realizó con un sistema EDX super-X provisto de 4 detectores de rayos X y un haz X-FEG.

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se encuentra entre las técnicas usadas con mayor frecuencia en catálisis. Proporciona información sobre 1) la composición elemental, 2) el estado de oxidación de los elementos y 3) en casos favorables, la dispersión de una fase sobre otra [82,83]. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico: un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$ de modo que un núcleo o electrón de valencia con energía de enlace E_b es expulsado con energía cinética (**Figura 23**): $E_k = h\nu - E_b - \varphi$

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \text{ --- (7)}$$

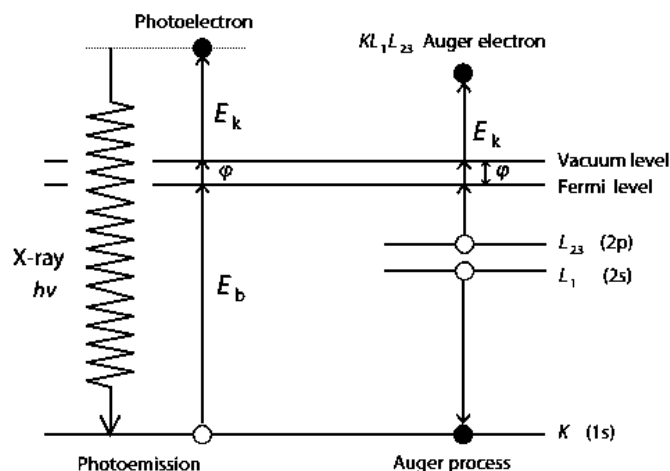


Figura 23. Fotoemisión y proceso Auger [82,83].

donde:

E_k = energía cinética del fotoelectrón

h = constante de Planck

ν = frecuencia de la radiación excitante

E_b = energía de enlace del fotoelectrón respecto del nivel de Fermi de la muestra

ϕ = función de trabajo del espectrómetro

En XPS, se mide la intensidad de los fotoelectrones $N(E)$ como una función de su energía cinética. Utilizando la ecuación 12, se convierte la energía cinética en energía de enlace, que suele ser la propiedad que aparece en el eje x de un espectro. Las energías de enlace de los electrones son completamente características del elemento del que se origina el fotoelectrón. Las energías de enlace no solo son específicas del elemento, sino que también contienen información química porque los niveles de energía de los electrones centrales dependen ligeramente del estado químico del átomo. En general, la energía de enlace aumenta al aumentar el estado de oxidación fijo con la electronegatividad de los ligandos. Para apreciar el significado de la energía de enlace, es necesario considerar los efectos del estado final.

En conclusión, XPS se encuentra entre las técnicas más utilizadas para caracterizar catalizadores. Proporciona fácilmente la composición de la región de la superficie y también revela información tanto del estado oxidación de los metales como sobre la electronegatividad sus ligandos. XPS también puede proporcionar información sobre la

dispersión de partículas sobre soportes, lo que es particularmente útil si las técnicas más comunes empleadas para este propósito, como la microscopía electrónica o quimisorción de hidrógeno, no pueden discriminar entre soporte y fase activa.

La composición química de la superficie de los catalizadores reducidos se evaluó mediante espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) y se realizó en un espectrómetro Physical Electronics PHI 5701. Se empleó una radiación no monocromática Mg-K α (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) y un detector multicanal. Las muestras se analizaron en un modo de energía de paso constante a 29.35 eV. La referencia de carga se midió frente a Si 2p a 103.4 eV.

3.2.7 Actividad catalítica

Los catalizadores preparados se evaluaron en la reacción HDO usando anisol como modelo del biocombustible. La reacción de hidrotratamiento se llevó a cabo en un reactor catalítico de acero inoxidable de flujo continuo de lecho fijo a alta presión con un termopar colocado en su interior en contacto directo con el lecho catalítico. La alimentación líquida que contiene oxígeno se suministró con una bomba de pistón Gilson 307SC (modelo 10SC). Para las pruebas de actividad, se utilizaron 0.25 g de catalizador (tamaño de partícula 0.85-1.0 nm) diluido con SiC a 3 cm³. Antes de la reacción catalítica, los catalizadores se redujeron dentro del reactor en un flujo de He a T = 450 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Después, las reacciones se llevaron a cabo a 275 °C con una presión de H₂ de 15 bar; el flujo de H₂ fue de 30 ml/min y el flujo de alimentación orgánica fue de 0.18 ml/min (2% en peso de anisol disuelto en decahidronaftaleno (mezcla de isómeros cis-trans) suministrado con una bomba de pistón Gilson 307SC) (LHSV = 3.6 h⁻¹, GHSV = 7200 Ncc g_{cat}⁻¹ h⁻¹, tiempo de contacto de H₂ = 6s, H₂/Anisol = 69.1).

La actividad se describió en términos de la conversión de HDO de acuerdo a la ecuación 8:

$$X_{HDO} = \frac{n_{oh} - \sum n_{oxi}}{n_{oh}} * 100 \text{ --- (8)}$$

donde n_{oh} es la cantidad inicial de anisol y n_{oxi} son las cantidades de compuestos oxigenados. La evolución de la reacción se estudió recolectando muestras líquidas cada

60 min, las cuales se guardaron en viales sellados y posteriormente se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B equipado con una columna capilar TBR-14.

CAPITULO 4. Resultados

4.1 Resultados de los catalizadores másicos

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las mediciones de DRX a bajo ángulo proporcionan información sobre el grado de ordenación de la estructura de los materiales obtenidos. En el caso del soporte puro (**Figura 24**) se observa un pico intenso en $2\theta = 1^\circ$, esto muestra que el SBA-15 contiene el orden hexagonal a corto alcance [84-86]. Cuando se incorporaron las fases metálicas, se observó una disminución en la intensidad del pico en 1° , especialmente con el Co y el Fe. Este hecho indica que se está produciendo un desorden de la estructura porosa de SBA-15 después de agregar los metales. Los mismos resultados se obtuvieron por Kilos y col., 2005 [87] con catalizadores basados en Nb soportados en SBA-15.

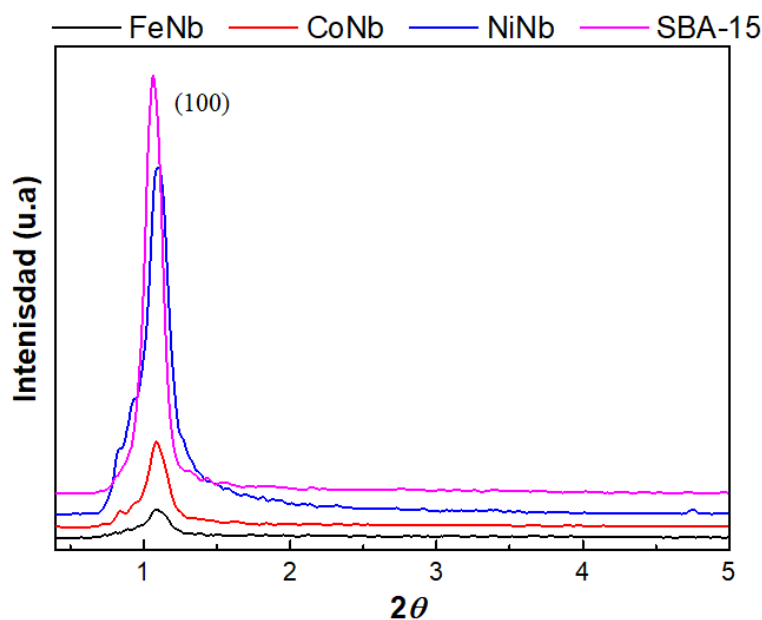


Figura 24. Patrones de DRX a bajo ángulo para el soporte puro y catalizadores reducidos bimetálicos soportados.

La **Figura 25** muestra los patrones de difracción a alto ángulo de todos los catalizadores reducidos y el soporte. Se observó una banda ancha de 20 - 30° en la región 2θ , asociada con la naturaleza amorfa de los materiales mesoporosos. Además, no se detectó la presencia de picos de difracción correspondientes a las fases de óxido de Nb ni de

especies de Fe y Co en los catalizadores FeNb y CoNb, respectivamente. Sin embargo, en el caso del catalizador NiNb se observaron dos picos débiles a $2\theta = 44.53^\circ$ y 51.73° (PDF 03-065-2865) [88], los cuales pueden identificarse como pertenecientes a Ni metálico.

A la vista de los resultados obtenidos por DRX, se podría decir que las fases metálicas se encuentran altamente dispersas en la superficie del SBA-15. El hecho de que no se observen picos de difracción de especies de Nb, Fe y Co (y solo dos señales débiles de Ni metálico), tal vez sea una consecuencia de los tamaños muy pequeños de los cristalitos introducidos [89] y que estas especies probablemente se encuentran dentro de los canales porosos del soporte, dispersos en la superficie de la pared o formando pequeños grupos que apenas son detectados por XRD. La presencia de Nb, Fe y Co en la sílice tipo SBA-15 se confirmó mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión como se verá más adelante.

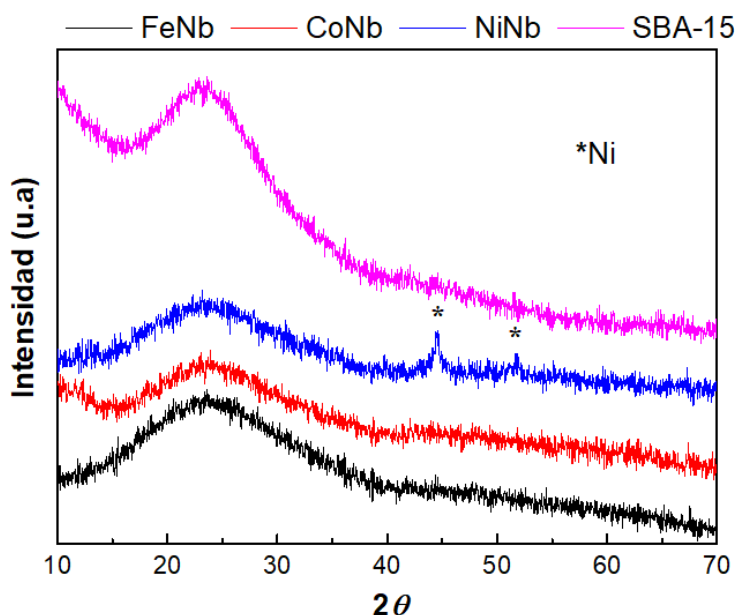


Figura 25. Patrones de DRX a alto ángulo para el soporte puro y catalizadores reducidos bimetálicos soportados.

4.1.2 Fisisorción de N_2

LA **Figura 26A** muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores reducidos y del soporte puro. Las isotermas son casi idénticas y son de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC [90], la cual es característica de materiales mesoporosos. A presiones relativas bajas, se observa un fuerte aumento en el volumen de N_2 adsorbido, lo que indica que las muestras tienen una cantidad considerable de microporos. Por tanto, se podría decir que la muestra es micro-mesoporosa, lo cual es característico del soporte SBA-15, donde los mesoporos están interconectados entre sí por microporosos [91,92]. Sin embargo, debido a los valores medios de microporosidad y mesoporosidad obtenidos al analizar las isotermas, se observa que las muestras tienen mesoporos bastante pequeños y microporos grandes (**Figura 26B**). Como se puede observar en la **Figura 26A**, las isotermas de desorción de los catalizadores no cierran el ciclo de histéresis porque, a presiones relativas a 0.30, las moléculas de N_2 que quedan por desorber son quimisorbidas dentro de los microporos, y la presión no es suficiente para desorber el N_2 de poros tan pequeños y probablemente muy sinuosos debido a que las partículas metálicas también se alojan en su interior.

Los bucles de histéresis de un catalizador a otro, exhibiendo una forma de H2 característica de materiales mesoporosos ordenados, en los que se produce la percolación debido a la interconexión en la red de poros. A $P/P_0 = 0.45$, todas las isotermas poseen un paso característico debido a la condensación capilar del N_2 dentro de los mesoporos. Las isotermas de los catalizadores también presentan un estrecho bucle de histéresis que se extiende a presiones relativas muy elevadas, cercanas a 0.99, lo que indica la presencia de grandes mesoporos entre partículas.

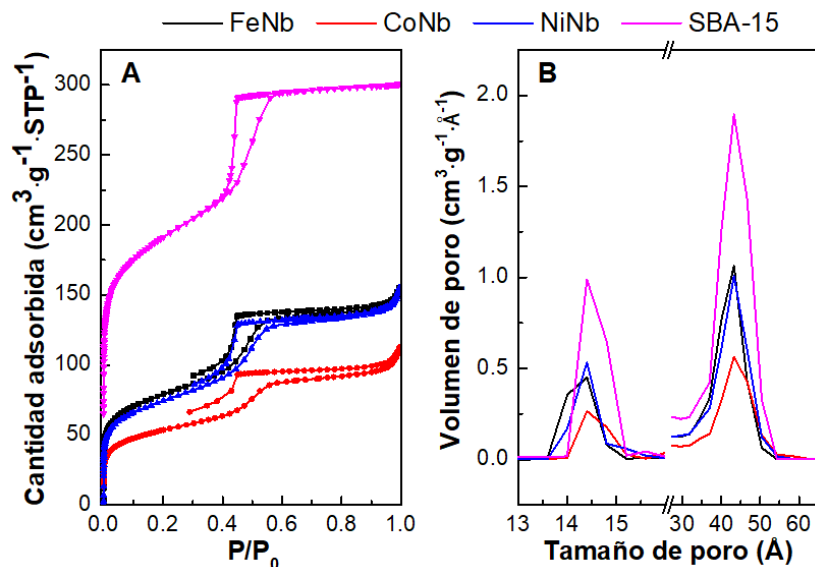


Figura 26. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (A) y distribución de tamaños de micro y mesoporos por el método BJH respectivamente (B) de los catalizadores bimetálicos reducidos soportados y el soporte puro.

La incorporación de las fases metálicas en el soporte SBA-15, resultó en una gran disminución tanto en la cantidad de N₂ adsorbido como en el área superficial BET, en comparación con el soporte puro. Sin embargo, la distribución de tamaño de los poros no cambia después de la deposición de las fases metálicas (**Tabla 4**). La disminución del volumen de los poros, tanto en microporos como mesoporos, podría deberse al bloqueo de los poros por las partículas metálicas (**Figura 27**), mayor con el Co, lo que también justifica que el tamaño de poro sea el mismo en los tres catalizadores y en el soporte puro (**Figura 26B**). El tamaño de partícula de las fases metálicas debe ser tan pequeño (**Figura 28**) que apenas produce variación en el tamaño de poro de los catalizadores con respecto al soporte puro. Sin embargo, podría estar sucediendo que la entrada a cierto número de poros este obstruida por partículas metálicas de mayor tamaño y/o por aglomerados de partículas pequeñas, impidiendo la entrada de N₂ y provocando así una disminución del volumen de poro observado (**Figura 27**). Los mismos resultados fueron descritos por Hower y col., 2018 [93] cuando Ni y Mo se incorporaron al soporte SBA-15. Todo esto también serviría de soporte para justificar la conversión HDO obtenida por los catalizadores.

Tabla 4. Resumen de propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^b	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	D_{meso} (nm) ^d	D_{micro} (nm) ^e
SBA-15	693	0.50	0.081	4.34	1.41
FeNb	272	0.21	0.030	4.32	1.39
CoNb	188	0.13	0.019	4.32	1.40
NiNb	261	0.19	0.027	4.34	1.38

^aBET: Áreas de superficie específicas de Brunauer, Emmett y Teller

^bVolumen de mesoporo del método DFT

^cVolumen de microporos del método MP

^dAncho promedio de mesoporo calculado a partir del método DFT

^eDiámetro medio de microporos calculado a partir del método MP

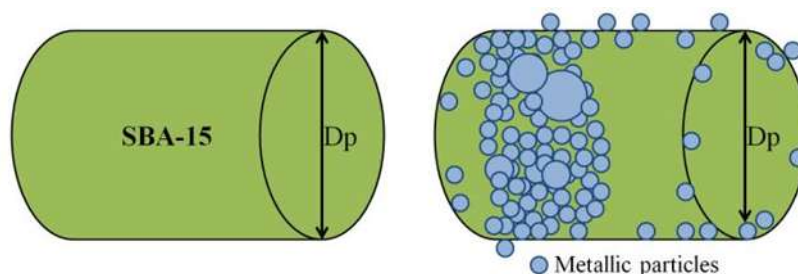


Figura 27. Posible mecanismo de deposición de la fase activa en los poros del soporte.

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La distribución y el tamaño de las partículas metálicas en el SBA-15 se investigaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) y energía dispersiva de rayos X (EDX). La **Figura 28** muestra las micrografías y el análisis de mapeo correspondientes. En todos los casos se observa que las fases activas están bien dispersas sobre el soporte y que los tamaños de partículas son muy pequeños como también se dedujo del análisis de adsorción de N_2 y DRX. En el caso del catalizador FeNb, se observa que las partículas de Fe se localizan dentro de los canales del SBA-15 mientras que el Nb no parece interactuar tanto con las partículas de Fe. El análisis de mapeo confirmó esta afirmación, donde Nb (manchas verdes) se localizó en toda la muestra en forma de pequeñas partículas y el Fe (manchas moradas)

se localizó dentro de los poros del SBA-15. En cambio, parece que las interacciones Co-Nb y Ni-Nb son mejores, con las partículas metálicas distribuidas de manera más homogénea como se puede ver en la **Figura 28**.

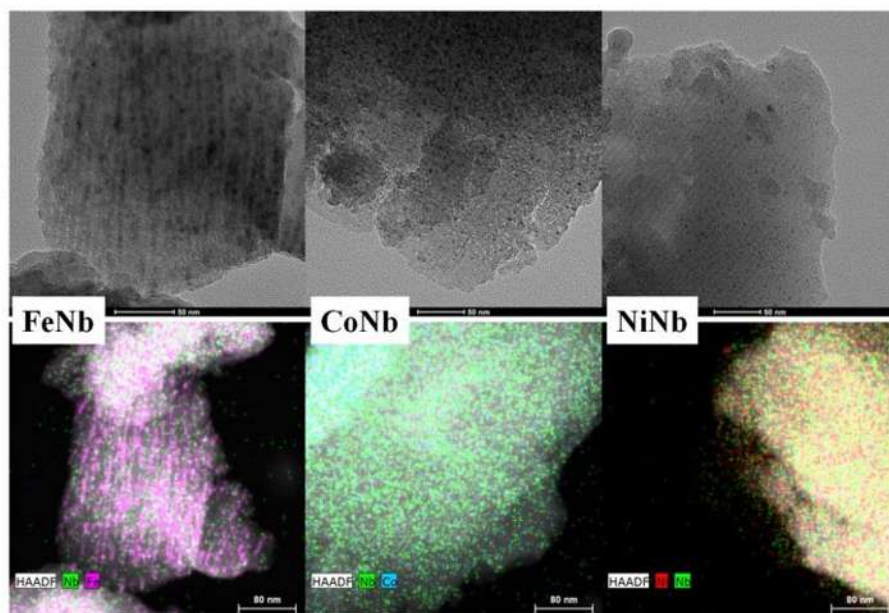


Figura 28. Micrografías HRTEM y resultados de mapeo correspondientes a los catalizadores reducidos.

4.1.4 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (RTP-H₂)

Se realizaron estudios de RTP-H₂ para los tres catalizadores de óxido bimetalico para estudiar la reducibilidad de los catalizadores. El perfil para cada catalizador muestra un pico de consumo de H₂ principal, estrecho y localizado cerca de los 600 °C (**Figura 29**). Para los catalizadores FeNb y CoNb, este pico aparece alrededor de 584 °C y para el catalizador NiNb, la señal de consumo de H₂ cambia a temperaturas ligeramente más altas (607 °C). En cualquier caso, estas tres señales de consumo de H₂ se deben a la

presencia de especies Nb_2O_5 reducibles a NbO_2 [14,94,95] como se verá con el análisis XPS.

En cuanto a la reducibilidad de las especies de Nb, cabe señalar que la reducción de las especies de Nb_2O_5 a NbO_2 es reversible y, por tanto, la reoxidación de NbO_2 da lugar a Nb_2O_5 [96].

Se observó, además, que la interacción de los metales (Fe, Co y Ni) con el Nb difiere entre sí. Por tanto, la interacción del Ni con el Nb es más importante que en los otros dos casos, lo cual es un hecho conocido y se ha reportado en investigaciones previas [95,97], ya que el consumo de H_2 durante la reducción es menor, por lo que habrá menos especies de Nb disponibles para consumir H_2 . Todo lo contrario, ocurre con el Fe que parece interactuar más débil o menos con el Nb, lo que lleva a un gran consumo de H_2 para reducir un mayor número de especies de Nb que no interactuarían con el Fe. En medio está el Co.

Otros picos de reducción más débiles se observan entre 250 y 475 °C, que se deben a la reducción de especies superficiales de NbO_x [96]. De la misma forma que los picos de reducción principales (cerca de 600 °C), se observa que los perfiles de reducción en el rango de 250 y 475 °C son más intensos en la muestra de NiNb, lo que nuevamente demuestra que la interacción entre el Ni y el Nb es más fuerte que en el caso de los pares Fe-Nb y Co-Nb.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en catálisis, donde el catalizador NiNb mostró la mejor conversión y selectividad hacia productos desoxigenados, seguido de CoNb y FeNb, probablemente debido a la mayor interacción Ni-Nb detectada en el estudio RTP- H_2 .

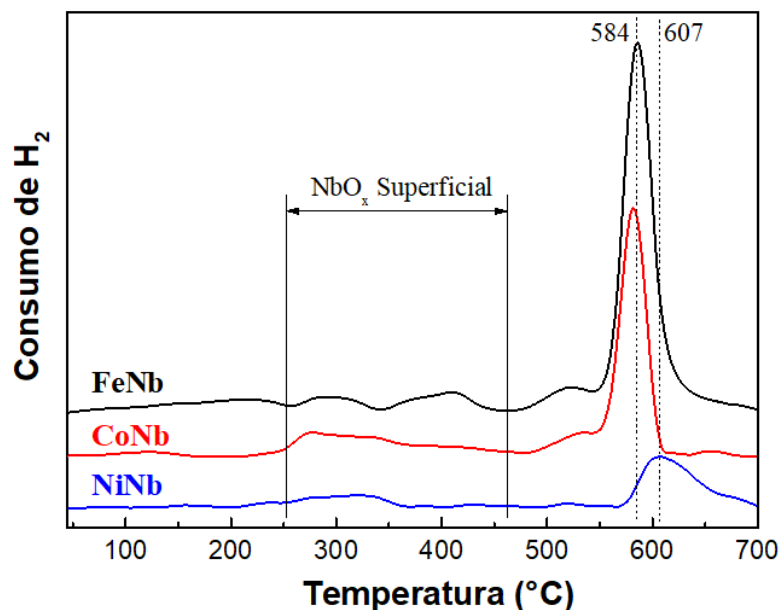


Figura 29. Perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 para catalizadores bimetálicos.

4.1.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP- NH_3)

Se analizó la acidez a partir de DTP- NH_3 . La **Figura 30** muestra las curvas correspondientes DTP- NH_3 para las muestras reducidas. Todos los catalizadores presentaron un pico de desorción amplio centrado a 175 °C y la desorción de amoníaco tuvo lugar principalmente a baja temperatura y a 450 °C la desorción fue completa. La **Tabla 5** muestra la cantidad de NH_3 desorbido ($\mu\text{mol } NH_3 \cdot g^{-1}$) para cada muestra. La cuantificación de los datos revela que la desorción más importante ocurre a bajas temperaturas, lo que indica que la acidez es principalmente de naturaleza débil para las tres muestras. Todos ellos muestran una acidez similar en el rango de temperatura de 100 a 300 °C, asociada con la especie de óxido de Nb, NbO_2 (como se verá más adelante en XPS), donde los sitios ácidos de Lewis están presentes principalmente [93,98]. De acuerdo con el estudio realizado por Yakovlev y col., 2009 [68] con catalizadores bimetálicos a base de Ni y Cu soportados sobre sílice, la selectividad hacia los anillos de benceno ocurre principalmente cuando están presentes sitios activos de acidez débil, lo que coincidiría con los resultados catalíticos obtenidos en este estudio.

En el rango de temperatura de 300 a 450 °C, los catalizadores presentan una acidez media-baja asociada con la especie de óxido de Nb Nb_2O_5 (ver análisis XPS). Solo con el CoNb se observa un ligero incremento de la acidez media con respecto al FeNb y NiNb. Sin embargo, la acidez total revela el comportamiento mostrado por los catalizadores en la reacción de HDO del anisol. Entonces, a medida que disminuye la acidez total, aumenta la conversión de HDO de anisol.

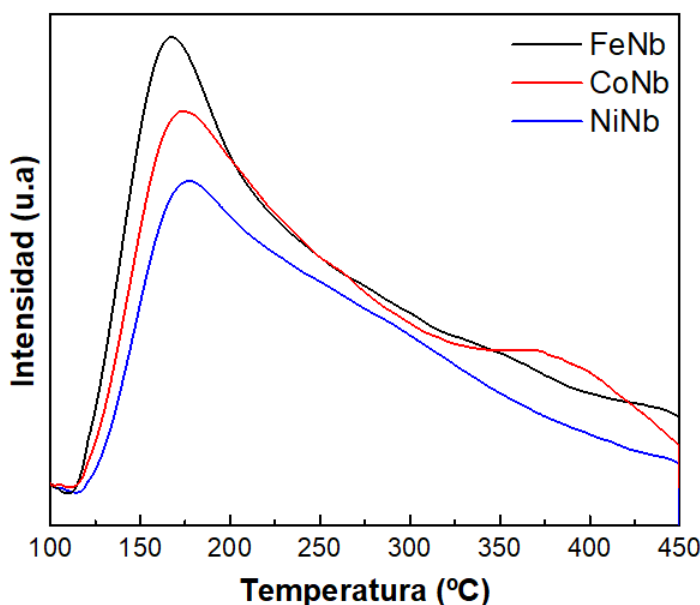


Figura 30. Perfiles de desorción programados por temperatura de NH_3 para catalizadores bimetalicos reducidos.

Tabla 5. Propiedades ácidas de los catalizadores bimetalicos reducidos determinadas por DTP- NH_3 .

Catalizador	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)		
	Débil ^a	Media ^b	Total
<i>FeNb</i>	56.7	11.5	68.1
<i>CoNb</i>	51.4	15.4	66.8
<i>NiNb</i>	44.9	10.7	55.6

^a NH_3 desorbido entre 100 y 300 °C

^b NH_3 desorbido entre 300 y 450 °C

4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para obtener más información sobre la composición química de la superficie de los catalizadores reducidos, se registraron los espectros XPS. La **Tabla 6** incluye los valores de energía de ligadura correspondientes de las especies de Nb en la superficie y las **Figuras 31** y **32** muestran los espectros correspondientes. El análisis superficial de las muestras indicó que la relación atómica Nb/Si es mayor para el catalizador NiNb, lo que indica que hay una mayor cantidad de especies de Nb expuestas en la superficie del catalizador. Las especies predominantes del Nb en los catalizadores son NbO₂ y Nb₂O₅ (**Figura 31**) y el porcentaje relativo de cada óxido varía de un catalizador a otro (**Tabla 6**). Además, los catalizadores FeNb y NiNb presentan composiciones similares de ambas especies, siendo la relación (NbO₂/Nb₂O₅) > 1 y ligeramente superior en el caso del NiNb. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los catalizadores de CoNb, que presentan mayores concentraciones superficiales de Nb₂O₅ que de las NbO₂. De acuerdo con los resultados de acidez obtenidos por TPD-NH₃, la mayor concentración de centros ácidos de naturaleza media obtenida para el catalizador CoNb sería debido a la presencia de especies Nb₂O₅, y la baja acidez debe ser causada principalmente por la especie NbO₂. Los espectros de los catalizadores reducidos en la **Figura 32** muestran la presencia de especies oxidadas Fe, Co y Ni (también se observan los óxidos de Nb en la **Figura 31**). En el catalizador NiNb solo se observa la fase metálica de NiO, que corresponde a los resultados obtenidos en el análisis XPS.

Tabla 6. Valores de energía de ligadura para Nb 3d_{5/2} y composición de la superficie.

Catalizador	Energía de enlace (eV)		NbO ₂ /Nb ₂ O ₅	Nb/Si	M _x O _y
	Nb 3d _{5/2}				
	NbO ₂	Nb ₂ O ₅			
<i>FeNb</i>	206.6 (51) ^a	208.0 (49) ^a	1.02	0.026	710.8 (Fe ₂ O ₃)
<i>CoNb</i>	206.5 (36) ^a	207.8 (64) ^a	0.57	0.026	781.2 (CoO)
<i>NiNb</i>	206.6 (55) ^a	208.2 (45) ^a	1.22	0.034	852.5 (Ni)
					854.3 (NiO)

^aPorcentaje relativo de cada especie

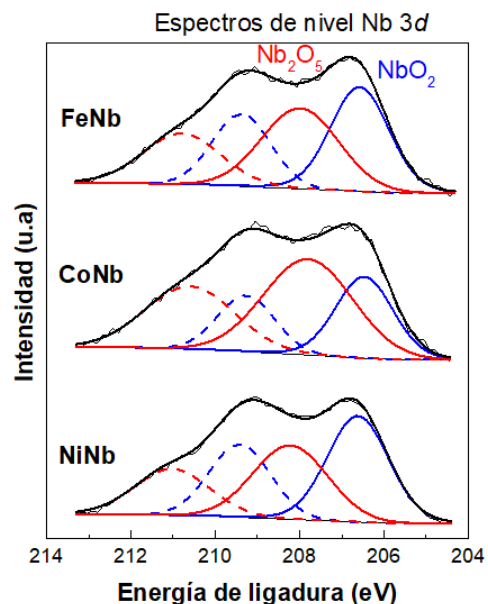


Figura 31. Espectros del nivel core 3d del Nb para todos los catalizadores estudiados.

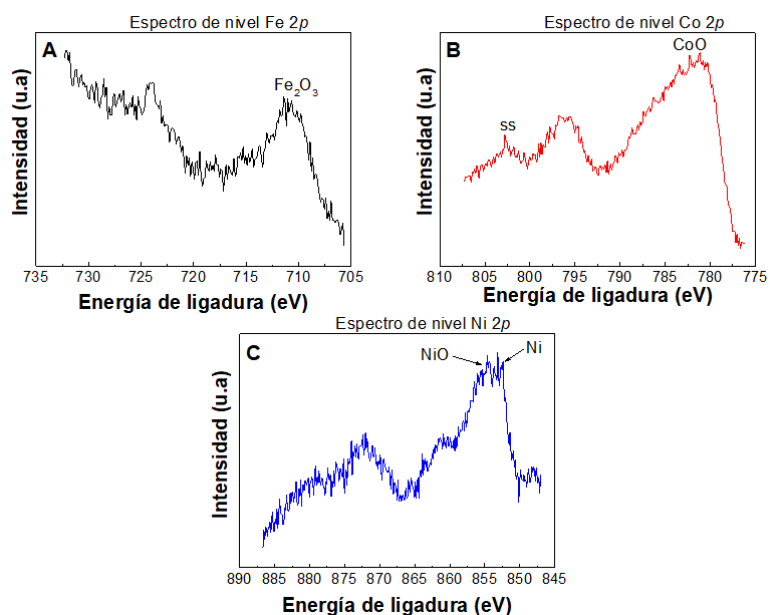


Figura 32. Espectros del nivel de núcleo correspondiente a: (A) Fe 2p, (B) Co 2p y (C) Ni 2p.

4.1.7 Actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores basados en Nb fue investigada en un reactor de lecho fijo a 15 bar y a una temperatura de reacción de 275 °C. El anisol se escogió

como molécula modelo para la reacción. En la **Figura 33** se muestra la conversión después de 5 h de reacción.

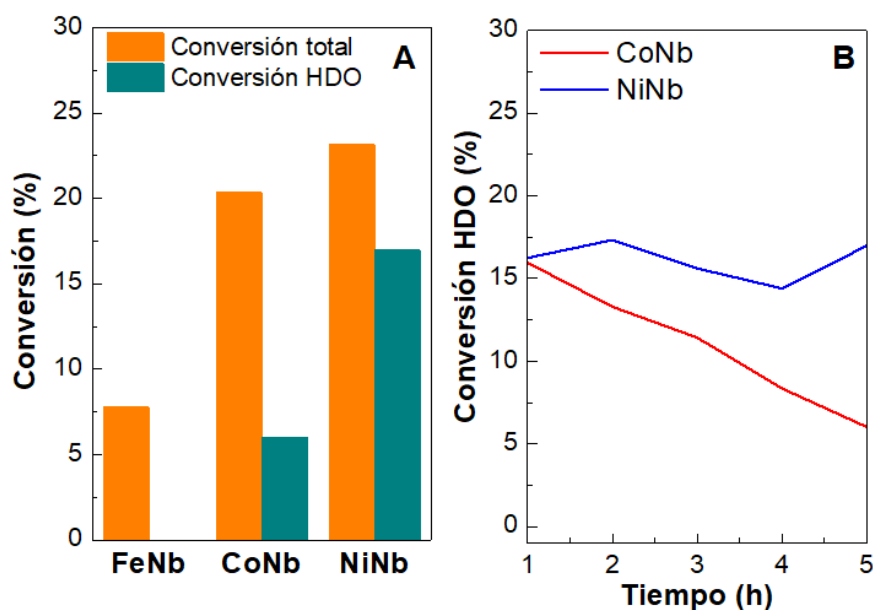


Figura 33. Conversión de anisole sobre catalizadores después de 5 horas en la corriente (A) y conversión de HDO de anisole sobre catalizadores de CoNb y NiNb (B).

De acuerdo a los resultados presentados en la **Figura 33**, existen diferencias significativas en la capacidad de conversión de los catalizadores utilizados. Por tanto, se observó que la conversión HDO del catalizador FeNb era cero durante toda la reacción. Y, además, tiene una conversión total muy baja, menos del 10%. A medida que nos movemos hacia la derecha en el 4 periodo de la tabla periódica ($\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$), las conversiones total y HDO aumentaron, de modo que se estableció el siguiente orden de conversiones: $\text{FeNb} < \text{CoNb} < \text{NiNb}$. Esta tendencia podría estar relacionada con el radio atómico ($\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$), entonces los iones con un radio más pequeño interactuarían más fácilmente con las especies de Nb. Todo también se refleja en la distribución del producto, donde el catalizador NiNb obtuvo una alta selectividad hacia productos desoxigenados, contrario a lo que sucedió con el CoNb y especialmente con el FeNb. En cuanto a la estabilidad catalítica (**Figura 33B**), cabe señalar que el catalizador NiNb mostró un comportamiento más o menos estable a lo largo de las 5 h. No ocurrió lo mismo con el

catalizador CoNb, cuya actividad disminuye a medida que la reacción progresa en actividad a medida que avanza la reacción.

En cuanto a la distribución de los productos obtenidos (**Figura 34 y Tabla 7**), dependieron de la actividad catalítica. Los productos principales de la reacción detectados fueron ciclohexano y benceno para los catalizadores CoNb y NiNb. Y, para el catalizador FeNb solamente se detectó fenol durante toda la reacción. En ningún caso se observó formación de moléculas como o-cresol, tolueno, o-xileno, ciclohexanol o metoxiciclohexano, como se ha informado en otras investigaciones [93,99,100].

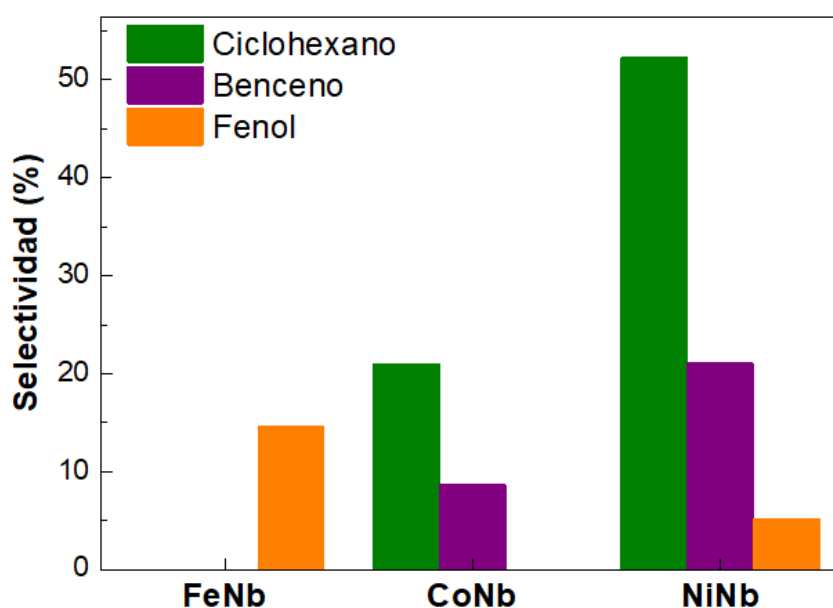


Figura 34. Datos de selectividad de los catalizadores estudiados después de 5 h.

Tabla 7. Datos de selectividad (%) después de 5 h de reacción para los catalizadores basados en Nb.

		FeNb	CoNb	NiNb
Desoxigenados	Ciclohexano	0	20.9	52.3
	Benceno	0	8.6	21.1
	Tolueno	0	0	0
Oxigenados	O-xileno	0	0	0
	Fenol	14.5	0	5.2

Por tanto, y a la vista de los resultados catalíticos obtenidos, parece que el mecanismo de reacción más probable es el que se muestra en la **Figura 35**, donde existen dos rutas principales:

- *Ruta 1:* se produce la desmetilación (DM) del enlace O-CH₃, dando lugar al fenol (paso a). la hidrogenólisis directa del fenol (HDO) lleva a la formación del benceno (paso b) [59]. Finalmente, en el paso c, la hidrogenación del anillo de benceno saturado ocurre para obtener el ciclohexano [68].

Además, se sabe que las reacciones de HDO requieren al menos dos tipos de sitios activos: uno para activar el H₂ y otro metal con un estado de oxidación variable para activar los grupos oxo [68]. Así, según el esquema de reacción propuesto, se produciría la desmetilación de la molécula de anisol sobre especies de Nb, mientras que las fases de Fe, Co y Ni activarían la molécula de H₂ para realizar la hidrogenación. La capacidad de los catalizadores de Ni para ser activos en la hidrogenación es bien conocida [97].

- *Ruta 2:* simultáneamente, se produce la desmetilación y la hidrogenólisis de la molécula de anisol para obtener directamente benceno (paso d), que, como ocurre en la ruta 1, puede hidrogenar a ciclohexano (paso c):

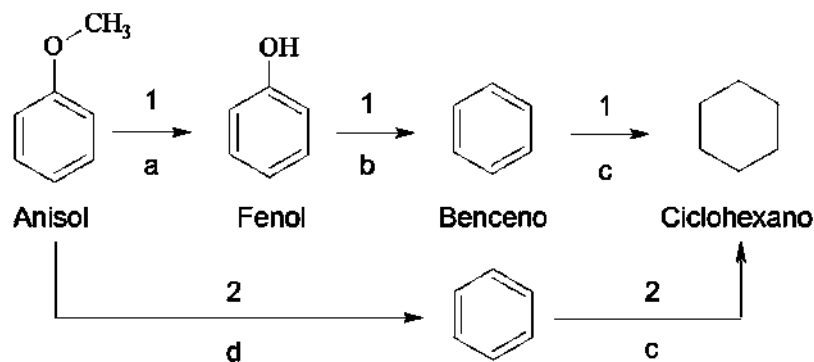


Figura 35. Posible mecanismo de reacción HDO para el anisol.

De acuerdo a los estudios [101,102, 103], las especies de Nb tiene un efecto promocional significativo para la escisión del enlace C-O. este hecho fue corroborado en el estudio de TPR-H₂. La mejor distribución de productos HDO se obtuvo incorporando Ni en la formulación catalítica. Así, el catalizador NiNb fue el que logró el mayor porcentaje de productos desoxigenados (ciclohexano y benceno), y como intermedios oxigenados se obtuvieron cantidades significativas, cerca del 5%, que indica que probablemente se sigue la ruta 1 del mecanismo de reacción propuesto (**Figura 35**). En contraste, el catalizador basado en Co solo dio lugar a benceno y ciclohexano (ruta 2 **Figura 35**), sin observar intermedios oxigenados en ningún momento durante el transcurso de la reacción. Por último, el catalizador FeNb no desoxigena la molécula de anisol bajo las condiciones de reacción estudiadas.

CAPITULO 5. Conclusiones

El efecto de incorporar Fe, Co y Ni a un catalizador basado en Nb soportado en SBA-15 de bajo costo se ha evaluado en la reacción de hidrodeshidrogenación de anisol realizada a 275 °C y 15 bar de presión de H₂. Los resultados obtenidos mostraron que existe una mayor sinergia entre el Ni y Nb que entre Co-Nb y Fe-Nb, lo que condujo a una mejor conversión de HDO y una mayor selectividad hacia moléculas desoxigenadas. La mayor fuerza de interacción mostrada entre Ni y Nb se verificó mediante RTP-H₂, donde las especies de Nb₂O₅ se redujeron a NbO₂ en menor número y con mayor dificultad (a ≈ 600 °C) en comparación con lo observado en los catalizadores FeNb y CoNb. Sin embargo, mediante XPS se demostró que el catalizador NiNb tenía un porcentaje de superficie más alto de especies NbO₂ que de especies Nb₂O₅. Este hecho contrasta con lo observado por RTP-H₂, sin embargo, debe tenerse en cuenta que los catalizadores utilizados durante la reacción se redujeron a 450 °C durante 2 h antes de la reacción. De acuerdo con los resultados consultados en la bibliografía y en los obtenidos en este estudio, en este rango de temperatura, se reducen principalmente las especies NO_x, lo que confirma el mayor porcentaje de especies de NbO₂ presentes en la superficie catalítica observada a través del análisis XPS, lo que da lugar a una relación Nb/Si mayor que en los catalizadores de FeNb y CoNb. Además, las especies NbO₂ son responsables de la baja acidez de naturaleza débil que muestran estos catalizadores, especialmente por el catalizador NiNb, que favorece el proceso HDO.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Kaichev, V.V., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V. (2012). "Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude biocombustible upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 113-114, pp. 296-307.
2. Wang, W., Yang, Y., Luo, H., Hu, T., Liu, T. (2011). "Amorphous Co-Mo-B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of biocombustible", *Catalysis Communications* Vol. 12, pp. 436-440.
3. Kumar, M., Olajire Oyedun, A., Kumar, A. (2018). "A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstocks", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 81, pp. 1742-1770.
4. Oyedun, A.O., Kumar, A., Oestreich, D., Arnold, U, Sauer, J. (2018). "The development of the production cost of oxymethylene ethers as diesel additives from biomass", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* Vol. 12, pp. 694-710.
5. Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A. (2006). "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering", *Chemical reviews* Vol. 106, pp. 4044-4098.
6. Bridgwater, A.V. (2012). "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy* Vol. 38, pp. 68-94.
7. Mullen, C.A., Boateng, A.A. (2008). "Chemical composition of biocombustibles produced by fast pyrolysis of two energy crops", *Energy and Fuels* Vol. 22, pp. 2104-2109.
8. Patel, M., Oyedun, A.O., Kumar, A., Gupta, R. (2019). "A Techno-Economic Assessment of Renewable Diesel and Gasoline Production from Aspen Hardwood", *Waste and Biomass Valorization* Vol. 10, pp. 2745-2760.
9. Furimsky, E. (2000). "Catalytic hydrodeoxygenation", *Applied Catalysis A: General* Vol. 199, pp. 147-190.
10. Maggi, R., Delmon, B. (1994). "Characterization and upgrading of biocombustible produced by rapid thermal processing", *Biomass and Bioenergy* Vol. 7, pp. 245-249.

-
11. Wang, H., Male, J., Wang, Y. (2013). "Recent advances in hydrotreating of pyrolysis biocombustible and its oxygen-containing model compounds", *ACS Catalysis* Vol. 3, pp. 1047-1070.
 12. Sanna, A., Vispute, T.P., Huber, G.W. (2015). "hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of biocombustible with Ru/C and Pt/C catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 165, pp. 446-456.
 13. Yang, Y., Ochoa-Hernández, C., de la Peña O'Shea, V.A., Pizarro, P., Coronado, J.M., Serrano, D.P. (2014). "Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 145, pp. 91-100.
 14. Nowak, I., Ziolek, M. (1999). "Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis", *Chemical Reviews* Vol. 99, pp. 3603-3624.
 15. Tanabe, K. (2003). "Catalytic application of niobium compounds" *Catalysis Today* Vol. 78, pp. 65-77.
 16. Foster, A.J., Do, P.T.M., Lobo, R.F. (2012). "The synergy of the support acid function and the metal in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol", *Topics in Catalysis* Vol. 55, pp. 118-128.
 17. Massoth, F.E., Politzer, P., Concha, M.C., Murray, J.S., Jakowski, J., Simons, J. (2006). "Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties", *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 110, pp. 14283-14291.
 18. BP Annual Report. (2015). "Statistical Review of World Energy".
 19. European Commission, Energy. (2014). Statistical pocketbook-EU Energy in figures.
 20. Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L., O'Connor, P. (2007). "Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst", *Journal of Catalysis* Vol. 247, pp. 307-27.
 21. Lynd, L.R., Wyman, C.E., Gerngross, T.U. (1999). "Biocommodity engineering", *Biotechnology progress* Vo. 15, pp. 777-93.

-
22. Network, B.U. (2000). "Manuales sobre energía renovable: Biomasa", Fortalecimiento de la capacidad en energía renovable para América central Vol. 56.
 23. www.larutadelaenergía.org, Anexo II: Fuentes de energía, ventajas y desventajas de las diferentes fuentes de energía.
 24. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA). Biomasa: Cultivos energéticos.
 25. Friedrich, J., Fernández González, J. (1999). Energía de la biomasa.
 26. Mckendry, P. (2002). "Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies", Bioresources Technology Vol. 83, pp. 47-54.
 27. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. (2007). "Characteristics of cellulose and lignin pyrolysis", Fuel Vol. 86, pp. 1781-1788.
 28. Pasangulapati, V., Ramachandriya, K.D., Kumar, A., Wilkins, M.R., Jones, C.L., Huhnke, R.L. (2012). "Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass", Bioresources Technology Vol. 114, pp. 663-669.
 29. Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., De la Rubia, T., Martínez, J. (2002). "Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview", International Microbiology Vol. 5, 53-63.
 30. Pinedo, A.U. (2013). "Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual.
 31. Saha, B.C. (2003). "Hemicellulose bioconversion", Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology Vol. 30, pp. 279-291.
 32. Mu, W., Ben, H., Ragauskas, A., Deng, Y. (2013). "Lignin Pyrolysis Componentes and Upgrading-Technology Review", Bioenergy Research Vol. 6, pp. 1183-1204.
 33. Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C. (2011). "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass", Biomass Bioenergy Vol. 35, pp. 298-307.
 34. Yaman, S. (2004). "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", Energy Conversion and Management Vol. 45, pp. 651-671.

-
35. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5541659&fecha=22/10/2018.
36. Plan de Acción de Energías Renovables (PANER). (2011-2020).
37. Serrano-Ruiz, J.C., Ramos-Fernández, E.V., Sepúlveda-Escribano, A. (2012). "From biodiesel and bioethanol to liquid hydrocarbon fuels: new hydrotreating and advanced microbial technologies", *Energy and Environmental Science* Vol. 5, pp. 5638.
38. Hayes, D.J. (2009). "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges", *Catalysis Today* Vol. 145, pp. 138-151.
39. Alonso, D.M., Bond, J.Q., Dumesic, J.A. (2010). "Catalytic conversion of biomass to biofuels", *Green Chemistry* Vol. 12, pp. 1493-1513.
40. Demirbas, M.F. (2009). "Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review", *Applied Energy* Vol. 86, pp. S151-S161.
41. Schenk, P.M., Thomas-Hall, S.R., Stephens, E., Marx, U.C., Mussgnung, J.H., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B. (2008). "Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production", *Bioenergy Research* Vol. 1, pp. 20-43.
42. Dickerson, T., Soria, J. (2013). "Catalytic Fast Pyrolysis: A Review", *Energies* Vol. 6, pp. 514-538.
43. Saxena, R., Seal, D., Kumar, S., Goyal, H. (2008). "Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 12, pp. 1909-1927.
44. Parthasarathy, P., Narayanan, K.S. (2014). "Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review", *Renewable Energy* Vol. 66, pp. 570-579.
45. Bridgwater, A.V. (1999). "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Vol. 51, pp. 3-22.
46. Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H. (2006). "Pyrolysis of wood/biomass for biocombustible: A critical review", *Energy and Fuels* Vol. 20, pp. 848-889.
47. Sabatier, P. (1922). "Catalysis in organic chemistry", Van Nostrand: New York.

-
48. Girgis, M.J., Gates, B.C. (1991). "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *Industrial and Engineering Chemistry Research* Vol. 30, pp. 2021.
 49. Elliot, D.C. (2007). "Historical developments in hydroprocessing biocombustibles, *Energy and Fuels* Vol. 21, pp. 1792.
 50. Oyama, S.T. (2003). "Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides, *Journal of Catalysis* Vol. 216, pp. 343.
 51. Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsoe, H. (1999). "Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel", *Applied Catalysis A: General* Vol. 189, pp. 205.
 52. Furminsky, E., Massoth, F.E. (1999). "Deactivation of hydroprocessing catalysts", *Catalysis Today* Vol. 52, pp. 381.
 53. Fogler, H.S. (2006). "External Diffusion Effects on Heterogeneous Reactions", In: *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall Inc: New Jersey, pp. 757.
 54. Thomas, J.M.T., W.J. (1997). *Principles and practice of heterogeneous catalysts*. VCH: New York.
 55. Dudukovic, M.P., Larachi, F., Mills, P.L. (1999). "Multiphase reactors – revised", *Chemical Engineering Science* Vol. 54, pp. 1975.
 56. Zacher, A.H., Olarte, M.V., Santosa, D.M., Elliot, D.C., Jones, S.B. (2014). "A review and perspective of recent biocombustible hydrotreating research", *Green Chemistry* Vol. 16, pp. 491.
 57. Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., Roger, R. (2012). "A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis", *Bioresource Technology* Vol. 124, pp. 470-477.
 58. Shafaghat, H., Rezaei, P.S., and Daud, W.M.A.W. (2015). "Effective parameters on selective catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds of pyrolysis biocombustible to high-value hydrocarbons", *RSC Advances*. Vol. 5, pp. 103999–104042.

-
59. Loricera, C., Pawelec, B., Infantes-Molina, A. et al. (2011). "Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15 (16) catalysts", *Catalysis Today* Vol. 172, pp. 103–110.
60. Huuska, M.K. (1986). "Effect of catalyst composition on the hydrogenolysis of anisole", *Polyhedron* Vol. 5, pp. 233–236.
61. Viljava, T.-R., Komulainen, R., and Krause, A. (2000). "Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation", *Catalysis Today* Vol. 60, pp. 83–92.
62. Wang, H., Male, J., Wang, Y. (2013). "Recent advances in hydrotreating of pyrolysis biocombustible and its oxygen-containing model compounds", *ACS Catalysis* Vol. 3, pp. 1047-1070.
63. West, R.M., Liu, Z.Y., Peter, M., Dumesic, J.A. (2008). "Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates", *ChemSusChem* Vol. 1, pp. 417-424.
64. Xu, W., Xia, Q., Zhang, Y., Guo, Y., Wang, Y., Lu, G. (2011). "Effective production of octane from biomass derivatives under mild conditions", *ChemSusChem* Vol. 4, pp. 1758-1761.
65. Xia, Q., Zhuang, X., Li, M.M.J., Peng, Y.K., Liu, G., Wu, T.S., Soo, Y.L., Gong, X.Q., Wang, Y., Tsang, S.C.E. (2016). "Cooperative catalysis for the direct hydrodeoxygenation of vegetable oils into diesel range alkanes over Pd/NbOPO₄", *Chemical Communications* Vol. 52, pp. 5160-5163.
66. Emmett, P.H., Skau, N. (1943). "The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Metal Catalysts", *Journal of the American Chemical society* Vol. 65, pp. 1029-1035.
67. Badoga, S., Ganesan, A., Dalai, A.K., Chand, S. (2017). "Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil", *Catalysis Today* Vol. 291, pp. 160-171.
68. Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N. (2009). "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel", *Catalysis Today* Vol. 144, pp. 362-366.

-
69. Olcese, A.D.R.N., Francois, J., Bettahar, M.M., Petitjean, D. (2013). "Hydrodeoxygenation of Guaiacol, A Surrogate of Lignin Pyrolysis Vapors, Over Iron Based Catalysts: Kinetics and Modeling of the Lignin to Aromatics Integrated Process", *Energy and Fuels* Vol. 27, pp. 975-984.
70. Germain, J. (1959), "La catalyse heterogene" Dunod, Paris, 29.
71. Gómez-Cazalilla, M., Mérida-Robles, J.M., Gurbani, A., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López A. (2007), "Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica", *Journal of Solid-State Chemistry* Vol. 180, pp. 1130-1140.
72. Borges, F., Díaz, K. (2003). "Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetalicos del tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetona". Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
73. González, L., Hernández, J., Uzcátegui, A. (2000). "Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes". Mérida, Venezuela, pp. 104.
74. Brunauer, S. (1943). "The adsorption of gases and vapors", *Physical Adsorption* Vol. I, USA: Princeton University Press.
75. Joyner, L.G., Weinberger, E.B., Montgomery, C.W, (1945). "Surface area measurements of activated carbons, silica gel and other adsorbents", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 67, pp. 2182-8.
76. Langmuir, I. (1916), "The constitution and fundamental properties of solids and liquids", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 38, pp. 2221-95.
77. Langmuir, I. (1918), "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 40, pp. 1361-403.
78. Schloegl, R. (2009), "X-ray diffraction: A basic tool for characterization of solid catalysts in the working state", *Advances in Catalysis*, Vol. 52, pp. 273-338.
79. Thomas, J.M., Gal, P.L. (2004), "Electron microscopy and the materials chemistry of solid catalysts", *Advances in Catalysis* Vol. 48, pp. 171-227.
80. Hansen, P.L., Helveg, S., Datye, A.K. (2006), "Atomic-scale imaging of supported metal nanocluster catalysts in the working state", *Advances in Catalysis* Vol. 50, pp. 77-95.

-
81. Wagner, J.B., Cavalca, F., Damsgaard, C.D., Duchstein, L.D.L., Hansen, T.W. (2012), "Exploring the environmental transmission electron microscope", *Micron* Vol. 43, pp. 1169-1175.
82. Niemantsverdriet, J.W. (2007), "Spectroscopy in catalysis, an introduction", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
83. Knop-Gericke, A., Kleimenov, E., Haevecker, M., Blume, R., Teschner, D., Zafeirotas, S., Schloegl, R., Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P., Nizovskii, A.I., Bluhm, H., Barinov, A., Dudin, P., Kiskinova, M. (2009), "X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes", *Advances in Catalysis* Vol. 52, pp. 213-272.
84. Garg, S., Soni, K., Prabhu, T.A., Rao, K.S.R., Dhar, G.M. (2016). "Effect of ordered mesoporous ZrSBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts 2. Variation of molybdenum and promoter loadings", *Catalysis Today* Vol. 261, pp. 128-136.
85. Zhu, J., Yang, J., Miao, R., Yao, Z., Zhuang, X., Feng, X. (2016). "Nitrogen enriched, ordered mesoporous carbons for potential electrochemical energy storage", *Journal of Materials Chemistry A* Vol. 4, pp. 2286-2292.
86. Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Quin, L., Wang, Y., Xing, F. (2019). "The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption", *Industrial Crops and Products* Vol. 128, pp. 290-297.
87. Kilos, B., Nowak, I., Ziolek, M., Tuel, A., Volta, J.C. (2005). "Transition metal containing (Nb, V, Mo) SBA-15 molecular sieves. Synthesis, characteristic and catalytic activity in gas and liquid phase oxidation", *Studies in Surface Science and Catalysis B* Vol. 158, pp. 1461-1468.
88. Leal, G.F., Sérgio, L., Graca, I., Carrer, H., Barrett, D.H., Teixeira-Neto, E., Curvelo, A.A.S., Rodella, C.B., Rinaldi, R. (2019). "Design of nickel supported on Water-Tolerant Nb₂O₅ Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining, pp. 467-488.
89. Feliczak-guzik, A., Szczyglewska, P., Nowak, I. (2019). "The effect of metal (Nb, Ru, Pd, Pt) supported on SBA-16 on the hydrodeoxygenation reaction of phenol", *Catalysis Today* Vol. 325, pp. 61-67.

-
90. Sing, J.R.K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Siemieniewska, T. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", International Union of Pure and Applied Chemistry Vol. 57, pp. 603-619.
91. 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 Vol. 7863, pp. 6024-6036.
92. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. (1998). "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores Vol. 279, pp. 548-552.
93. Hewer, T.L.R., Souza, A.G.F., Roseno, K.T.C., Moreira, P.F., Bonfim, R., Alves, R.M.B., Schmal, M. (2018). "Influence of acid sites on the hydrodeoxygenation of anisole with metal supported on SBA-15 and SAPO-11", Renewable Energy Vol. 119, pp. 615-624.
94. Ziolek, M., Sobczak, I., Lewandowska, A., Nowak, I., Decyk, P., Renn, M., Jankowska, B. (2001). "Oxidative properties of niobium containing mesoporous silica catalysts Vol. 70, pp. 169-181.
95. Chary, K.V.R., Sri, K., Venkat, P., Rao, R., Seetha, K., Rao, R., Papadaki, M. (2004). "Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 223, pp. 353-361.
96. Wojcieszak, R., Jasik, A., Monteverdi, S., Ziolek, M., Bettahar, M.M. (2006). "Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Vol. 256, pp. 225-233.
97. Savva, P.G., Goundani, K., Vakros, J., Bourikas, K., Fountzoula, C., Vattis, D., Lycourghiotis, A., Kordulis, C. (2008). "Benzene hydrogenation over Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques", Applied Catalysis B: Environmental Vol. 79, pp. 199-207.
98. Ko, E.I., Hupp, J.M., Rogan, F.H., Wagner, N.J. (1983). "Preparation, Reduction and Chemisorption Behavior of Catalysts Vol. 94, pp. 85-94.

-
99. Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M., Wachs, I.E. (1992). "Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation", *Journal of Catalysis* Vol. 135, pp. 186-199.
100. Gamliel, D.P., Baillie, B.P., Augustine, E., Hall, J., Bollas, G.M., Valla, J.A. (2018). "Nickel impregnated mesoporous USY zeolites for hydrodeoxygenation of anisole", *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 261, pp. 18-28.
101. Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Kaichev, V.V., Reshetnikov, S.I., Yakolev, V.A. (2014). "Anisole hydrodeoxygenation over Ni-Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity", *Applied Catalysis A: General* Vol. 470, pp. 261-270.
102. Xia, Q., Cuan, Q., Liu, X., Gong, X., Lu, G., Wang, Y. (2014). "Pd/NbOPO₄ Multifunctional Catalyst for the Direct Production of Liquid Alkanes from Aldol Adducts of Furans, pp. 9755-9760.
103. Shao, Y., Xia, Q., Liu, X., Lu, G., Wang, Y. (2015). "Pd/Nb₂O₅/SiO₂ Catalysts for the Direct Hydrodeoxygenation of Biomass-Related Compounds to Liquid Alkanes under Mild Conditions, pp. 1761-1767.