



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“Estudio del sistema catalítico de NiO-ZrO₂ en la hidrodesoxigenación (HDO) de fenol”

TESIS QUE PRESENTA:

ING. QUÍMICO. DAVID ALBERTO PRADO CHAY

MATRÍCULA: **2153804723**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DIRECTOR:

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

CODIRECTORA:

DRA. MARÍA ANTONIA CORTÉS JÁCOME

JURADO:

PRESIDENTE: DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA UAM-IZT

SECRETARIA: DRA. NANCY COROMOTO MARTÍN GUAREGUA UAM-IZT

VOCAL: DR. JOSÉ GONZALO HERNÁNDEZ CORTEZ IMP

CIUDAD DE MÉXICO. SEPTIEMBRE 2017

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por transmitirme conocimiento para formarme profesionalmente en la ciencia.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades que me brindó para llevar a cabo este trabajo en sus laboratorios e instalaciones.

Al CONACYT por la beca otorgada para financiar mis estudios de maestría.

De forma especial al Dr. José A. Toledo Antonio por compartirme su emoción para la realización de este trabajo e impulsarme a ser mejor día a día.

A mis asesores la Dra. María A. Cortés Jácome y el Dr. José A. de los Reyes por creer en mí y por todo el apoyo brindado con sus continuas y valiosas sugerencias que tanto contribuyeron a mi desarrollo personal y profesional durante los últimos años.

A los miembros del jurado evaluador por su disposición y voluntad para la pronta revisión de la tesis, así como por sus valiosos comentarios que me permitieron mejorar el contenido de la misma.

A mis amigos la Tte. F. A. P. A. Benoní Serna Camacho y al Arq. Cristian A. Rincón López por no dejar rendirme y motivarme para ser mejor.

A la IQ. Ofelia Rodríguez y a Fernando Vázquez por ayudarme a la realización de este proyecto y por su cálida compañía en el laboratorio 24-206 del IMP.

Finalmente, a todos mis compañeros de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la unidad Iztapalapa, generación 2015-2017.

DEDICATORIA

Salí de casa con muchos objetivos y este trabajo es uno de ellos. Dedico este logro:

A mis padres José L. Prado Ovando y Claudia P. Chay Farrera por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada por educarme y enseñarme lo mejor de la vida.

A mí querida abuelita Lilia Farrera de los Santos, por su incondicional amor y enseñanza de valentía.

A mis hermanos Luis A. Prado Chay y José M. Prado Chay por enseñarme a ver las cosas de otra forma y ser mi impulso para salir adelante.

Y a todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la elaboración de esta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades catalíticas del sistema NiO-ZrO₂ en la hidrodesoxigenación (HDO) de fenol. Se sintetizaron, se caracterizaron y se evaluaron cinco catalizadores con diferente contenido de óxido de níquel. Los catalizadores se prepararon por el método de coprecipitación acuosa en un intervalo de composición de 0 a 12.7 % peso de NiO. Los materiales sintetizados caracterizaron mediante: análisis térmico, análisis textural, Difracción de Rayos-X (DRX), refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, Reducción a Temperatura Programada (TPR), quimisorción de piridina seguida por FTIR, Espectroscopía Foelectrónica de rayos-X (XPS), análisis químico por espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDO de fenol en un reactor por lotes a 320 °C y 5.5 MPa de presión de hidrógeno.

La incorporación de óxido de níquel a la zirconia retrasa la temperatura de cristalización del ZrO₂, de 469 °C a 634°C dependiendo de la concentración de NiO incorporado a la estructura. Adicionalmente, el contenido de NiO en los catalizadores tuvo un efecto en el tamaño de cristal de la fase cubica del ZrO₂, aumentando de 13.9 a 17.2 nm. Además, se observó el crecimiento del tamaño de partícula de NiO de 5.3 a 9.6 nm, lo que indica una disminución de la interacción metal-soporte, ya que la temperatura de reducción disminuye a medida que se incrementa el tamaño del cristal del NiO.

La incorporación de NiO estabilizó la fase cúbica del ZrO₂ y con la variación de los parámetros de red, se determinó el punto óptimo en el cual se observó la máxima contracción de la celda unitaria, indicando que en este punto se incorporó la mayor cantidad de Ni²⁺ en la red de la estructura cubica del ZrO₂.

Se determinó la dispersión de Ni²⁺ en la superficie y las vacantes disponibles en los catalizadores sintetizados, mediante la técnica de XPS. El catalizador 6NiOZ, presentó una relación Ni/Ni+Zr = 0.023, la cual indicó que existe mayor cantidad de Ni²⁺ en la estructura que en la superficie del ZrO₂. Debido a la mayor incorporación de Ni²⁺ en la red de la estructura se generaron mayor cantidad de vacantes en el catalizador 6NiOZ, siendo de $O_{\text{vacante}}/(O_{\text{red}}+O_{\text{vacante}}+O_{\text{OH}}) = 0.56$.

Las vacantes de oxígeno son las responsables de adsorber a los compuestos oxigenados y el metal activo de Ni disocia el H_2 en el sistema. El contenido óptimo de NiO fue de 6.0 % peso, en el que se observó la mayor deformación de la red estructural, mayor densidad de vacantes de oxígeno que corresponde al catalizador 6NiOZ con mayor actividad y selectividad a productos desoxigenados. Los catalizadores siguieron dos rutas de reacción: hidrogenación y desoxigenación directa. La ruta preferida por el sistema NiO-ZrO₂ fue la hidrogenación, siendo el ciclohexano el producto principal.

INDICE

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	12
CAPÍTULO I	17
1. ANTECEDENTES	18
1.1 Biomasa	18
1.2 Transformación de la biomasa	20
1.3 Mejoramiento del bioaceite	22
1.4 Hidrotratamiento (HDT)	23
1.5 Hidrodesoxigenación (HDO)	25
1.6 Hidrodesoxigenación (HDO) de fenoles	27
1.7 Catalizadores empleados en la HDO	31
1.7.1 Catalizadores para hidrotratamiento	31
1.7.2 Catalizadores de metales soportados	36
1.8 Soportes	44
1.8.1 Al ₂ O ₃	44
1.8.2. TiO ₂	45
1.8.3. ZrO ₂	46
1.9 Conclusiones	48
CAPÍTULO II	51
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	51
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	52
2.1 Hipótesis	52

2.2 Objetivos.....	52
2.2.1 Objetivo general	52
2.2.2 Objetivos particulares.....	52
CAPÍTULO III	53
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
3.1 Síntesis de los materiales	54
3.2 Técnicas de caracterización	56
3.2.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	56
3.2.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)	57
3.2.3 Análisis textural.....	57
3.2.4 Análisis de Difracción de Rayos-X (DRX).....	59
3.2.5 Refinamiento de estructuras por el método Rietveld	60
3.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	60
3.2.7 Quimisorción de piridina seguida por espectrofotometría FTIR	61
3.2.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	61
3.2.9 Análisis químico por espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX). 62	
3.2.10 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	63
3.3 Evaluación catalítica en la HDO de fenol.....	64
CAPÍTULO IV	68
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1 Resultados de la caracterización	69
4.2 Evaluación catalítica en la reacción de HDO de fenol	103
4.2.1 Actividad catalítica.....	103
4.2.2 Rendimiento en HDO de fenol.....	105

CONCLUSIONES Y DISCUSIONES.....	111
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APENDICE A	120
APENDICE B.....	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 0-1 Esquema para la producción de hidrocarburos a partir de biomasa	13
Figura 1-1 Ciclo del CO ₂ mediante el uso de biomasa.....	18
Figura 1-2 productos a partir de la conversión térmica de la biomasa.	21
Figura 1-3 Productos obtenidos mediante pirólisis.	22
Figura 1-4 Propuesta de Massoth para la HDO de fenol.....	29
Figura 1-5 Esquema de reacción para la HDO de fenol.	30
Figura 1-6 Mecanismo de HDO de 2 -etilfenol sobre un catalizador CoMoS/Al ₂ O ₃	35
Figura 1-7 Mecanismo de reacción de metales preciosos soportados	36
Figura 1-8 Mecanismo de HDO de Mars y Krevelen.....	38
Figura 1-9 Mecanismo de reacción propuesto en la HDO de guayacol con catalizadores metálicos soportados.	39
Figura 1-10 Mecanismo de reacción del catalizador Ni/ZrO ₂ en la HDO de fenol.....	41
Figura 1-11 Mecanismo de reacción de catalizadores óxidos metálicos.....	43
Figura 1-12 Mecanismo de reacción de un catalizador metálico	43
Figura 1-13 Diagrama de fases del ZrO ₂	47
Figura 3-1 Diagrama del método de coprecipitación acuosa.	55
Figura 3-2 Esquema del reactor utilizado para la reacción de HDO de fenol.	64
Figura 4-1 Perfiles que corresponde al análisis TGA del óxido de circonio.....	70
Figura 4-2 Perfiles que corresponden al análisis DTA del óxido de circonio.....	70
Figura 4-3 Perfiles TGA de la muestra 3NiOZ.	72
Figura 4-4 Perfiles DTA de la muestra 3NiOZ.	73
Figura 4-5 Análisis termodiferencial (DTA) de la serie de materiales sintetizados: (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ, (e) 12.7NiOZ.....	74
Figura 4-6 Isotermas de adsorción y desorción de los catalizadores sintetizados: (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e)12.7NiOZ.....	75
Figura 4-7 Distribución del diámetro promedio de poro de los catalizadores: (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e)12.7NiOZ.	77
Figura 4-8 Patrones de difracción de rayos-X del catalizador 6NiOZ.	78
Figura 4-9 Patrones de difracción de rayos-X del ZrO ₂	79

Figura 4-10 Estructura cristalina monoclinica. Los pequeños círculos representan los átomos de oxígeno O ²⁻ ; Los círculos grandes representan los átomos de Zr ⁴⁺ . a, b y c indican los ejes de la línea cristalina.	80
Figura 4-11 Patrones de difracción de rayos-X de los diferentes catalizadores sintetizados.	81
Figura 4-12 Ilustración esquemática de la estabilización de la fase cúbica del ZrO ₂ y las vacantes de oxígeno.	81
Figura 4-13 Variación de los parámetros de red en función del % mol de NiO.	85
Figura 4-14 Perfiles de TPR de los catalizadores (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ.	87
Figura 4-15 Perfiles de TPR de los catalizadores (d) 9.5NiOZ, (e) 12.7NiOZ.	87
Figura 4-16 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ.	90
Figura 4-17 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ.	90
Figura 4-18 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR de los catalizadores: (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.	91
Figura 4-19 Espectro XPS en la región Ni 2p para los catalizadores: (a) 3NiOZ, (b) 6NiOZ, (c) 9.5NiOZ y (d) 12.7NiOZ.	93
Figura 4-20 Espectro XPS del catalizador 6NiOZ del níquel para el nivel 2p _{3/2}	93
Figura 4-21 Espectro XPS del nivel 1s para el oxígeno de los catalizadores (a) ZrO ₂ , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.	95
Figura 4-22 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador ZrO ₂	99
Figura 4-23 Modelo atómico tridimensional de la ZrO ₂ monoclinica.	100
Figura 4-24 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador 6NiOZ.	101
Figura 4-25 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador 12.7NiOZ.	102
Figura 4-26 Ruta de HDO propuesta para la HDO de fenol.	106
Figura 4-27 Rendimiento de productos en función de la conversión para el ZrO ₂	108
Figura 4-28 Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol para los catalizadores sintetizados: (a) 3NiOZ, (b) 6NiOZ, (c) 9.5NiOZ y (d) 12.7NiOZ.	109
Figura 4-29 % de HDO en función del tiempo para los catalizadores sintetizados: (a) ZrO ₂ (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Comparación de la composición elemental de diferentes fuentes fósiles con bioaceites generados por licuefacción y pirólisis.	24
Tabla 1-2 Reactividad de compuestos oxigenados de acuerdo con el grupo funcional.	26
Tabla 1-3 Energía de disociación de enlace para distintos grupos funcionales.....	26
Tabla 3-1 Catalizadores sintetizados por coprecipitación acuosa.	56
Tabla 3-2 Tiempo de reacción en las pruebas de HDO de fenol.....	65
Tabla 3-3 Condiciones de la reacción de HDO de fenol	66
Tabla 4-1 Análisis textural de los catalizadores sintetizados.	77
Tabla 4-2 Posiciones atómicas de la zirconia monoclinica (Grupo espacial P2 ₁ /c).....	82
Tabla 4-3 Posiciones atómicas de la zirconia tetragonal (Grupo espacial P4 ₂ /nmc).....	82
Tabla 4-4 Coordenadas atómicas de la zirconia cúbica (Grupo espacial Fm-3m).....	82
Tabla 4-5 Posiciones atómicas del NiO cúbico (Grupo espacial Fm-3m)	82
Tabla 4-6 Composición de las fases del ZrO ₂ y tamaño de cristal en los catalizadores preparados.....	84
Tabla 4-7 Parámetros de red de las fases del ZrO ₂ en los catalizadores NiO-ZrO ₂ mediante el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.	84
Tabla 4-8 Rangos de las temperaturas de reducción del análisis TPR	88
Tabla 4-9 Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores sintetizados.....	94
Tabla 4-10 Parámetros del análisis XPS del O1s de los catalizadores sintetizados	96
Tabla 4-11 Composición elemental de los catalizadores NiOZ determinado por el análisis EDX.	98
Tabla 4-12 Comparación de las velocidades de reacción y conversiones de los catalizadores sintetizados.	103
Tabla 4-13 Rendimiento de productos de la HDO de fenol a 5 MPa y 320 °C para los catalizadores sintetizados al 5 % de conversión.....	107

INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los recursos fósiles, especialmente aquellos llamados convencionales o de fácil extracción, es un proceso reconocido que desde hace años ya se puede observar. Los estudios de las perspectivas de agotamiento de los diversos combustibles fósiles son relativamente abundantes en la literatura, pero pocos ofrecen una alternativa global de todas las fuentes energéticas y posibles sustitutos (Lange 2007).

Debido a anterior y al reto de satisfacer las normas ambientales vigentes que demandan combustibles menos contaminantes, el uso de energías renovables provenientes de desechos forestales o agrícolas parece ser una opción. La biomasa es un recurso de energía renovable, abundante y sostenible que resulta ser una alternativa ideal para la conversión a productos químicos y combustibles (S. De 2015).

El empleo de la biomasa es una alternativa que está creciendo rápidamente (McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass 2002). Entre los productos típicos resultantes del procesamiento de esta fuente renovable se encuentran el hidrógeno, metano, propano, etanol, butanol e hidrocarburos. En la figura 0-1 se esquematiza la transformación de la biomasa a otros productos, que sirven como materia prima para procesos posteriores (G. W. Huber 2006). Para la producción de hidrocarburos que forman parte de combustibles como el diésel y la gasolina, se pueden llevar a cabo distintos procesos termoquímicos como la pirólisis, licuefacción y gasificación.

Mediante la gasificación se requiere la presencia de oxígeno y mayor temperatura que la pirólisis ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$), mientras que la licuefacción demanda consumo de hidrógeno. Por otro lado, mediante la pirólisis la materia orgánica se descompone térmicamente en ausencia de oxígeno u otros agentes, para obtener productos líquidos preferentemente, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura y presión atmosférica, además no se requiere hidrógeno (Elliott 2007) (Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production 2013).

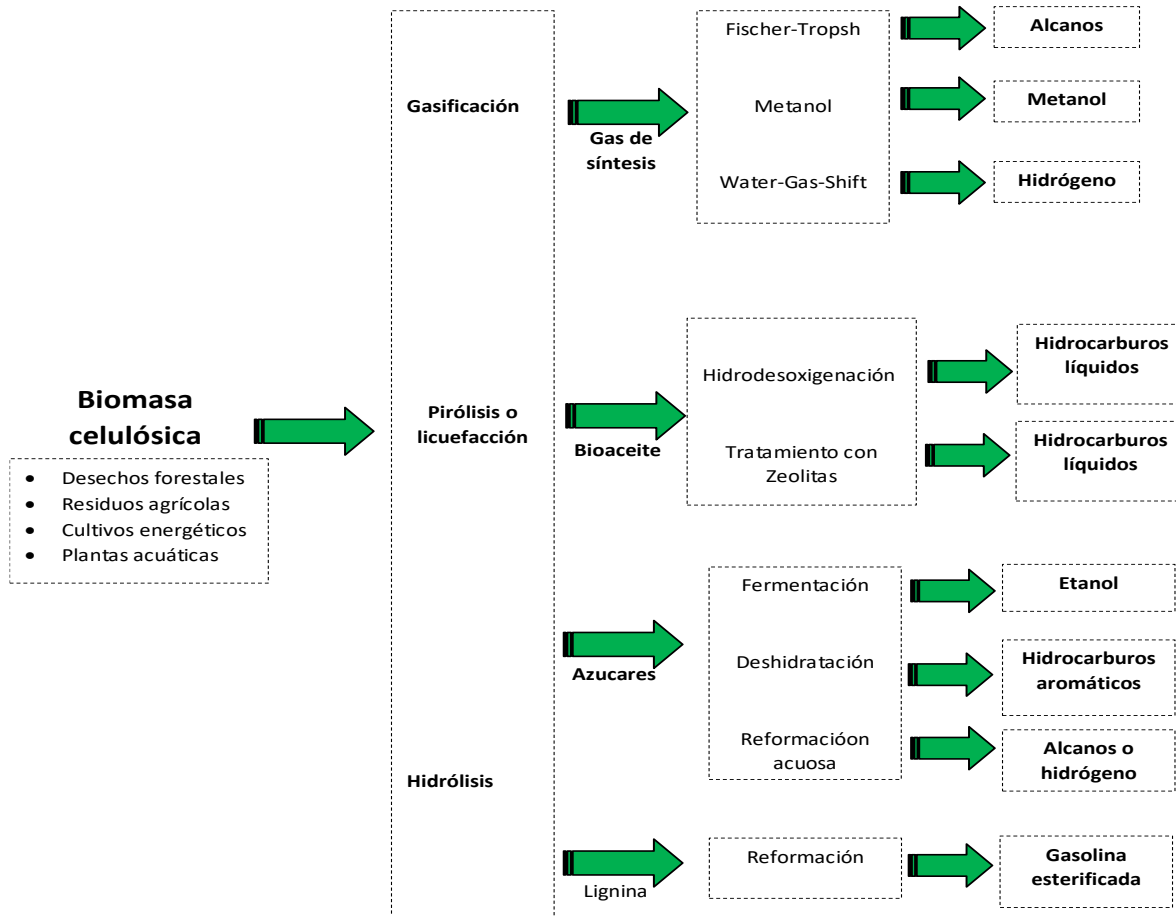


Figura 0-1 Esquema para la producción de hidrocarburos a partir de biomasa (G. W. Huber 2006).

Al transformar la biomasa mediante pirólisis rápida, se obtiene un líquido de apariencia oscura llamado “bioaceite”, el cual recibe un tratamiento posterior para mejorar sus propiedades. El bioaceite obtenido por pirólisis contiene <0.1% peso de azufre, pero posee alto contenido de oxígeno, hasta 50 % peso.

El alto contenido de oxígeno en el bioaceite se debe a polímeros naturales como la lignina en donde se encuentran unidades de fenoles, cresoles, anisoles y guayacoles (Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production 2013). Estos compuestos fenólicos causan que los bioaceites presenten características fisicoquímicas indeseables que

los vuelven térmicamente inestables y muy polares. De igual forma, provoca que tengan alta viscosidad, alta densidad y sean corrosivos (M. Saidi 2014).

Consecuentemente, uno de los procesos necesarios para mejorar el uso de los bioaceites derivados de la pirólisis de la biomasa es el proceso de hidrodesoxigenación (HDO), con el fin obtener productos de alto valor agregado y hacerlos adecuados como sustitutos de los combustibles convencionales (Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation 2000)

El proceso de HDO del bioaceite tiene la ventaja de conseguir productos de alta calidad libres de oxígeno. Además, debido a la infraestructura actual en las plantas de hidrotratamiento, el nivel de producción de combustible y por tanto el menor costo de inversión, la HDO parece ser un proceso factible para producir biocombustibles, que tienen las mismas o mejores propiedades que los combustibles convencionales de petróleo (B. Li 2015).

Se han estudiado ampliamente cuestiones fundamentales del proceso de HDO, como el desarrollo de catalizadores y las rutas de reacción usando moléculas modelos representativas del bioaceite. El fenol puede ser una molécula representativa, ya que ha sido identificado dentro de los compuestos menos reactivos, con una energía de disociación de enlace C-O de 468 KJ/ mol además, de ser uno de los compuestos más abundantes en los bioaceites (Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation 2000) (E. B. Caramão 2012)

En el campo de la HDO el desarrollo de catalizadores puede dividirse en:

- a) Catalizadores convencionales de hidrotratamiento.
- b) Catalizadores de metales soportados.

Se han investigado ampliamente a los catalizadores convencionales sulfurados CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃ en el hidrotratamiento de compuestos oxigenados para producir hidrocarburos, sin embargo, se ha observado la desactivación del catalizador. Además, la γ -Al₂O₃ es conocida por ser metaestable en presencia de agua y puede ser transformada parcialmente en bohemita bajo condiciones hidrotérmicas. El inconveniente de las fases NiMoS y CoMoS es requerir una atmósfera rica en azufre para permanecer activos,

lo que indica la necesidad de estudiar nuevas fases que lleven a cabo el proceso de HDO (V. N. D. Laurenti 2011 a).

Los catalizadores de metales preciosos (Pt, Pd, Rh) muestran excelente conversión catalítica en la HDO de compuestos fenólicos y los principales productos están compuestos de hidrocarburos saturados (A. Gutierrez 2009). Sin embargo, el empleo de estos metales significa un alto costo, lo cual resulta poco atractivo para procesos industriales, por lo que se han realizado estudios de otros metales económicos como el níquel (Ni), el cual ha mostrado ser activo y estable al estar soportado sobre algunos óxidos.

En años recientes los principales óxidos estudiados para el proceso de HDO han sido el ZrO₂ (M. Kim 2012), SiO₂ (H.Y. Zhao 2011), TiO₂ (V. N. D. Laurenti 2011 b), zeolitas y varios óxidos mixtos. En particular, el ZrO₂ parece ser un buen soporte para la fase CoMoS en comparación con γ -Al₂O₃ y TiO₂ en la reacción de HDO, ya que permite actividades catalíticas altas (65×10^{-4} , 5.8×10^{-4} , $12.6 \times 10^{-4} \text{ mol}_{GUA}/\text{atm Mo} \cdot \text{s}$), respectivamente.

El sistema catalítico CoMoS/ZrO₂ demostró ser selectivo para la hidrogenólisis del enlace C_{arom}-O, siguiendo la ruta de DMO (desmetoxilación) y DDO (desoxigenación directa) en la HDO de guayacol. La alta actividad catalítica y la selectividad hacia productos desoxigenados son probablemente el resultado de un efecto combinado entre la fase CoMoS en estrecha interacción con el soporte (ZrO₂), que permite activar moléculas oxigenadas (V. N. D. Laurenti 2011 b).

El níquel demostró ser altamente activo en la hidrodeseoxigenación de aromáticos. El catalizador Ni/ZrO₂ exhibió el mejor rendimiento y selectividad de productos desoxigenados en la HDO de fenol, en comparación con otros metales como Pt, Cu y Fe. El éxito del sistema catalítico Ni/ZrO₂, fue la disponibilidad de vacantes de oxígeno proporcionadas por el ZrO₂ y los cristalitos de níquel dispersos en la superficie del soporte (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013).

Recientemente se reportó que el catalizador Ni/ZrO₂ es altamente selectivo a C₅, C₆ y metano, productos de la hidrogenólisis del fenol. La formación de metano e hidrocarburos C₅-C₆ podría atribuirse a la deshidroxilación del fenol, sugiriendo la ruta de desoxigenación directa. Además del metal, los sitios oxofílicos de este soporte representados por cationes

Zr⁴⁺ y Zr³⁺ parcialmente coordinados cerca del perímetro de las partículas metálicas también juegan un papel importante en la selectividad a los productos desoxigenados (C. A.-N. F. B. Noronha 2017).

La HDO del bioaceite ofrece una alternativa para disminuir el impacto ambiental causado por los combustibles fósiles tradicionales. Además de obtener productos de alto valor agregado, atractivos para la industria.

Debido a la complejidad en la composición del bioaceite de pirolisis, es necesario hacer uso de moléculas representativas del bioaceite durante el estudio de nuevos materiales catalíticos, en una etapa inicial. Las rutas de reacción en la hidrodeseoxigenación del fenol pueden ser la desoxigenación directa o la hidrogenación. Dichas rutas de reacción dependerán del metal utilizado, el soporte y las condiciones del proceso de HDO.

Resulta interesante notar que no solo el metal activo juega un papel importante en la actividad del proceso de HDO. El soporte podría ser responsable de activar a los compuestos oxigenados mediante las vacantes disponibles y la interfase metal-soporte tener la función del sitio activo.

La literatura coincide en el potencial del proceso de hidrodeseoxigenación, ilustrado mediante estudios en el efecto de la calidad del bioaceite, el efecto de los parámetros del proceso y la optimización de los catalizadores. El Ni soportado en ZrO₂ parece tener los mejores efectos en cuanto a selectividad y actividad en la reacción de HDO de fenol. De esta forma se propone la síntesis del sistema catalítico Ni-ZrO₂, mediante coprecipitación acuosa, con el fin de obtener una gran cantidad de vacantes de oxígeno, que a su vez permitan tener alta densidad de sitios activos, favoreciendo la desoxigenación de los hidrocarburos oxigenados en la reacción de HDO de fenol.

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1 Biomasa

El término biomasa se atribuye a todo el material orgánico que proviene de plantas, incluyendo algas, árboles y cultivos, es un material vegetal derivado de la reacción entre el CO_2 , el agua y la luz solar, a través de la fotosíntesis, para producir carbohidratos que forman parte de sus componentes básicos. La energía solar que conduce a la fotosíntesis se almacena en los enlaces químicos de los componentes estructurales de la biomasa, cuando los enlaces entre las moléculas adyacentes de carbono, hidrógeno y oxígeno se rompen por digestión, combustión o descomposición, estas sustancias liberan su energía química almacenada. Si ésta se procesa eficientemente, ya sea química o biológicamente, el carbono se oxida para producir CO_2 y agua. Como puede observarse en la figura 1.1, el proceso es cíclico, ya que el CO_2 producido se encuentra disponible para producir nueva biomasa (McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass 2002).

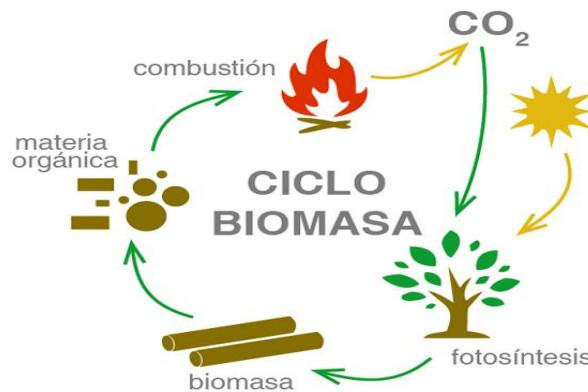


Figura 1-1 Ciclo del CO_2 mediante el uso de biomasa (Association 2014).

Los combustibles derivados de biomasa residual (residuos agrícolas y forestales) son los denominados “combustibles de segunda generación”. La biomasa residual tiene la ventaja, con respecto a la biomasa obtenida de cultivos (combustibles de primera generación), de no interferir en la producción de alimentos y, además, puede contribuir a aumentar la rentabilidad de la agricultura en muchas zonas rurales. Mucha de la biomasa producida en los sistemas agrícola y forestal no es utilizada para la producción de bioenergía debido a que

existen diversas dificultades técnicas en su extracción, manipulación y transporte, así como insuficiente información sobre la cantidad y calidad de estos residuos (R.S. Andersen 2005). La biomasa puede estar compuesta por polisacáridos como la celulosa y la hemicelulosa, así como por polímeros fenólicos como la lignina (Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production 2013) (Q. Bu 2012). La biomasa lignocelulósica está compuesta por 30 % de lignina, la cual es difícil de degradar a estructuras más simples, incluso a altas temperaturas (277-427 °C), lo cual ha sido considerado como un obstáculo para su procesamiento (M.P. Pandey 2011).

En los últimos años se ha incrementado el interés en todo el mundo por el uso de la biomasa como fuente de energía. Algunas de las razones por este interés son (McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass 2002):

1. En primer lugar, los avances tecnológicos relacionados con la conversión de la materia prima renovable, la producción de cultivos, etc. Los cuales prometen el uso de biomasa a un bajo costo y con mayor eficiencia de conversión de lo que era posible anteriormente.
2. El segundo estímulo principal es el sector agrícola, que produce excedentes de residuos. Esta situación ha conducido a una política en la cual se deja de lado la tierra con el fin de reducir los excedentes.
3. En tercer lugar, la amenaza potencial que plantea el cambio climático, debido a los altos niveles de emisiones de gases de efecto invernadero (siendo el CO₂ uno de los más importante), se ha convertido en un importante estímulo para las fuentes de energía renovables en general. La biomasa emite aproximadamente la misma cantidad de carbono durante su conversión a productos de alto valor agregado, comparada con la cantidad que absorbe durante el crecimiento de la planta.

Estas tres razones principales no son los únicos estímulos, la biomasa es también una fuente energética natural disponible en la mayoría de los países y su aplicación puede diversificar el suministro de combustible en muchas situaciones, lo que a su vez puede conducir a un suministro energético más seguro.

La biomasa puede ser convertida en formas de energía útiles mediante el uso de diferentes tecnologías. Los factores que influyen en el tipo de proceso de conversión que se va a utilizar son: el tipo y la cantidad de materia prima, la energía requerida para la transformación y los requerimientos legales y económicos. La conversión de la biomasa en energía se realiza principalmente mediante dos tecnologías (McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies 2002):

Procesos de conversión bioquímicos o biológicos:

- Fermentación anaerobia: producción de biogás rico en metano y dióxido de carbono.
- Fermentación alcohólica: producción de etanol.

Procesos de conversión termoquímicos:

- Combustión.
- Pirólisis.
- Gasificación.
- Licuefacción.

1.2 Transformación de la biomasa

Los procesos para la conversión termoquímica de la biomasa se pueden dividir en cuatro subcategorías en función de los parámetros de operación: combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción. Cada proceso de conversión conduce a diferentes productos intermedios y finales, los cuales se ilustran en la figura 1-2 (McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies 2002).

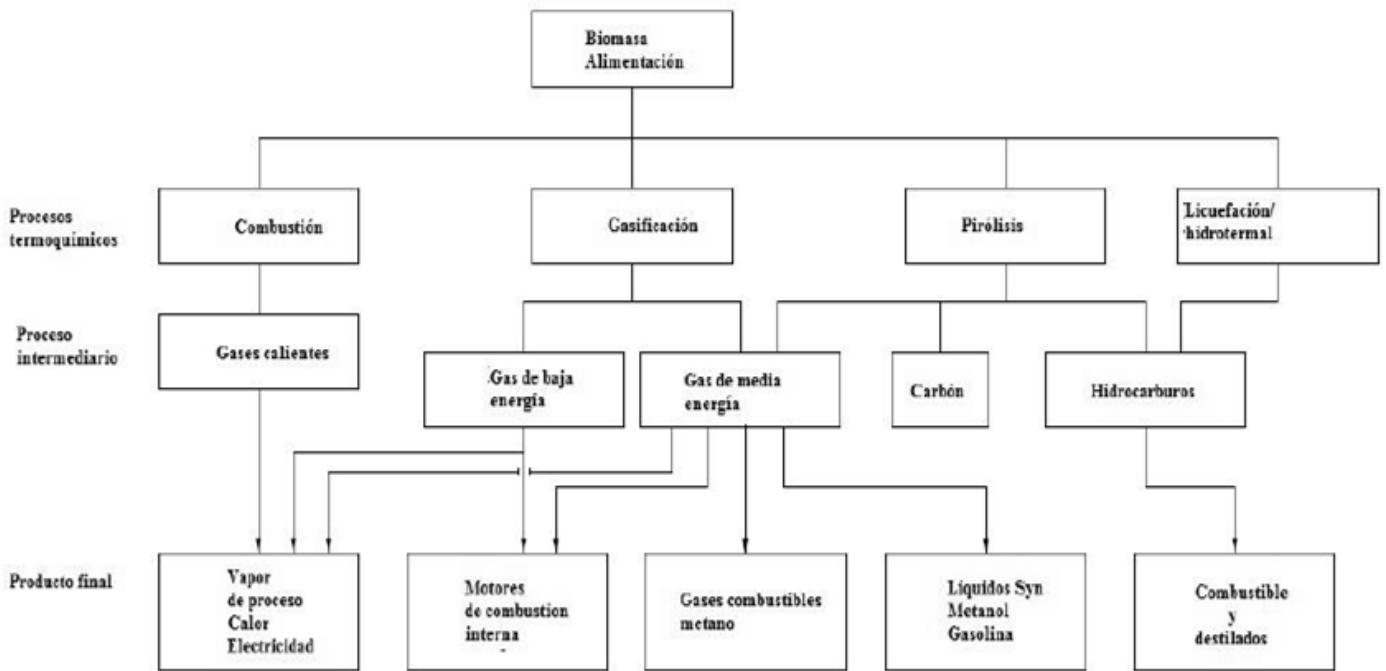


Figura 1-2 productos a partir de la conversión térmica de la biomasa (McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies 2002).

Comparativamente para cada proceso, mediante la combustión la biomasa se transforma en gases calientes, con temperaturas alrededor de 800-1000 °C, al aplicar una energía térmica elevada en presencia de oxígeno. En la práctica, solo es posible alcanzar la combustión de la biomasa con una humedad inferior al 50%. La combustión se puede realizar a pequeña escala (calefacción) o en grandes plantas de escala industrial (M.J. Antal 1985).

Al someter a la biomasa al proceso de gasificación, ésta se oxida con aire, oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (800-900 °C), dando lugar a un gas combustible. El poder calorífico del gas producido es de 4-6 MJ/Nm³ y puede ser quemado directamente o utilizado como combustible para motores de gas y turbinas. También, puede ser utilizado como gas de síntesis para la producción de productos químicos, como metanol (McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies 2002).

La pirólisis es la conversión termoquímica de la biomasa en tres productos: bioaceite, biogas y biocarbón, ver figura 1-3. Este proceso se realiza por calentamiento de la biomasa (alrededor de 500 °C), en ausencia de oxígeno y sin presencia de hidrógeno. Hay diferentes tipos de pirólisis en función de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la biomasa en los reactores (Q. Bu 2012) (M.P. Pandey 2011).

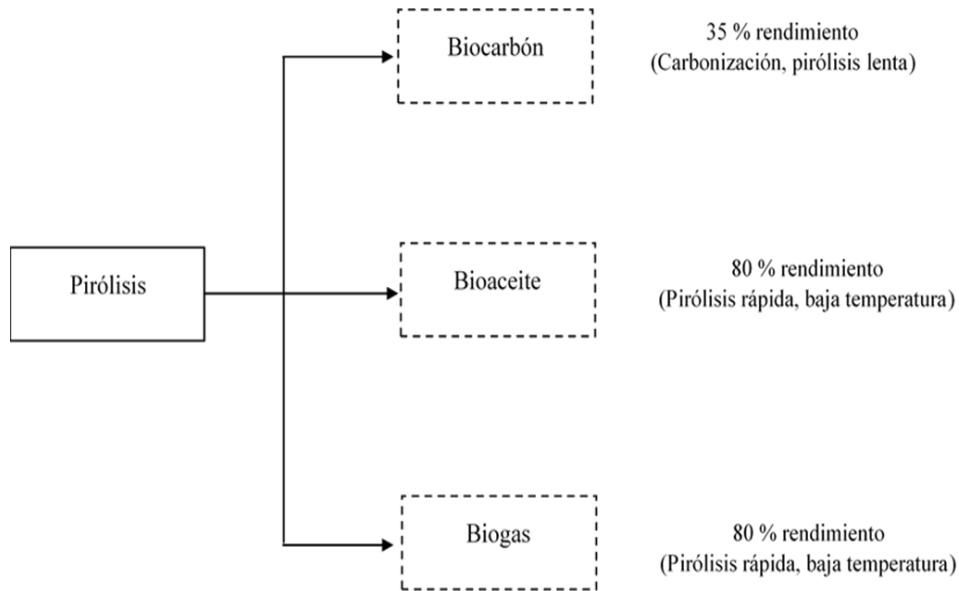


Figura 1-3 Productos obtenidos mediante pirólisis.

Como se ilustra en la figura 1-3 al realizar la pirólisis de la biomasa se obtiene un líquido de apariencia oscura denominado “bioaceite”, este líquido presenta propiedades que afectan su calidad como la incompatibilidad con combustibles convencionales, el contenido de sólidos, la alta viscosidad y la inestabilidad química (Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass 2003).

1.3 Mejoramiento del bioaceite

El bioaceite que se obtienen a partir de la pirólisis de la biomasa lignocelulósica tienen alto contenido de oxígeno (~50 % peso) en su composición debido a la presencia de polímeros naturales como la lignina. En estas estructuras se encuentran alcoholes, cetonas,

aldehídos, ácidos carboxílicos, furanos, azúcares, fenoles, etc (Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production 2013). Los fenoles, cresoles, anisoles y guayacoles son los componentes principales de las cargas de bioaceites (~25 % de su composición) obtenidos de la lignina, la cual es una fracción de la lignocelulosa presente en la biomasa y que se transforma parcialmente durante la pirólisis.

La presencia de fenoles, cresoles, anisoles y guayacoles causa que los bioaceites sean térmicamente inestables y muy polares. Igualmente, provoca que tengan agua disuelta, baja viscosidad, alta densidad y sean corrosivos (Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation 2000) (Q. Zhang 2007). Además, la combustión de algunos de estos compuestos oxigenados es menos exotérmica comparada con los hidrocarburos alifáticos. Los procesos de mejora química/catalítica del bioaceite son complejos, pero ofrecen mejoras significativas que van desde la simple estabilización hasta productos químicos de alta calidad (S. Czernik 2004). Uno de los procesos necesarios para mejorar el uso de los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la biomasa, es mediante un proceso de hidrotratamiento (Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion 1994) (Bridgwater, Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass 1996).

1.4 Hidrotratamiento (HDT)

El objetivo más importante del HDT es convertir de manera selectiva una sustancia en un producto deseable o bien remover sustancias no deseadas involucradas en la materia prima. En el HDT se llevan a cabo principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados (C=C) y también reacciones de hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomos (azufre, oxígeno, nitrógeno, metales) (Novaro 1997).

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) son empleados en la refinación petroquímica, entre los que destacan la hidrogenación (HID) que es usada para disminuir los compuestos aromáticos, la hidrogenación (HDN) en donde se reducen los compuestos nitrogenados, hidroxigenación (HDO) que ayuda a remover moléculas que contienen oxígeno, hidrometalización (HDM) que elimina las moléculas de organometales y la hidrosulfuración (HDS) que reduce los compuestos azufrados.

En las corrientes de crudos convencionales, el contenido de oxígeno es inferior al 2% en peso, por lo que la HDO requiere poca atención. Sin embargo, en el caso de crudos sintéticos, tales como los derivados del carbón y la biomasa, el contenido de oxígeno puede ser superior al 10 % en peso. De hecho, en el bioaceite de pirólisis el contenido de oxígeno puede acercarse es 46.9 % en peso. En la tabla 1-1 se pueden comparar las composiciones de diferentes fuentes fósiles con bioaceites (Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation 2000).

Tabla 1-1 Comparación de la composición elemental de diferentes fuentes fósiles con bioaceites generados por licuefacción y pirólisis.

	Crudo conv.	Nafta	Petróleo de esquisto	Bioaceite	
				Licuefacción	Pirólisis
% peso					
Carbón	85.2	85.2	85.9	74.8	45.3
Hidrógeno	12.8	09.6	11.0	8.0	7.5
H/C	1.8	1.4	1.5	1.3	2.0
Azufre	1.8	0.1	0.5	<0.1	<0.1
Nitrógeno	0.1	0.5	1.4	<0.1	<0.1
Oxígeno	0.1	4.7	1.2	16.6	46.9

Uno de los procesos necesarios para mejorar el uso de los compuestos fenólicos, derivados de la pirólisis de la biomasa, es mediante un proceso de hidrotratamiento denominado hidredesoxigenación (HDO), el cual tiene la ventaja de obtener producto de alta calidad y libres de oxígeno. Aunado a esto, debido a la infraestructura actual en las plantas de hidrotratamiento, el nivel de producción de combustible y por lo tanto, el menor costo de inversión. La HDO parece ser un proceso factible para la producción de combustibles (R.P. Anex 2010).

1.5 Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación (HDO) es uno de los procesos del hidrotratamiento (HDT) en donde el hidrógeno se hace reaccionar con moléculas que contienen oxígeno para remover este elemento y en su caso saturar dichas moléculas. Este proceso ha llamado actualmente la atención debido a que permite mejorar el uso de los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la biomasa, con el fin de poder darle mayor valor a estos productos y hacerlos adecuados como sustitutos de los combustibles convencionales (L. Ma 2013). Los productos principales de la HDO son compuestos aromáticos, alifáticos y agua. Termodinámicamente el proceso se favorece a altas presiones (5-7 MPa) y temperaturas entre 300 y 400 °C (Y. Bie 2016) (X. Wang 2013).

Como se observó en la tabla 1-1, existe una notable diferencia en el contenido de oxígeno del bioaceite respecto al crudo convencional. La remoción de este elemento resulta el reto principal para que el producto posea características fisicoquímicas similares al petróleo. Se han identificado más de 300 compuestos oxigenados de distinta naturaleza química y su composición es función de la fuente de biomasa y las condiciones del proceso de pirólisis (P.M. Mortensen 2011). Específicamente, para el caso de los bioaceites obtenidos por pirólisis de biomasa lignocelulósica, los fenoles sustituidos y guayacoles son los menos reactivos y por lo tanto los más usados como moléculas modelo representativas. El grado de reactividad de cada grupo funcional se muestra en la tabla 1-2 (M. Al-Sabaw 2012).

Los compuestos menos reactivos (≥ 300 °C) fueron grupos carboxílicos, fenoles y dibenzofuranos. Es difícil hacer reaccionar fenoles, dada la estabilidad de este tipo de moléculas y la HDO representa una alternativa para romper el enlace C_{AR}-O (Furimsky, Hydroprocessing challenges in biofuels production 2013) (X. Wang 2013). El orden de reactividad resulta consistente con la información de la tabla 1-3, donde se puede apreciar la energía requerida para romper el enlace C-O de acuerdo con el grupo funcional.

Tabla 1-2 Reactividad de compuestos oxigenados de acuerdo con el grupo funcional.

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)
Olefinas	150
Aldehídos	200
Cetonas	200
Éteres alifáticos	250
Alcoholes alifáticos	250
Grupos carboxílicos	300
Fenoles	350
Dibenzofuranos	400

Tabla 1-3 Energía de disociación de enlace para distintos grupos funcionales.

GRUPO FUNCIONAL	ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE ENLACE kJ/mol
R-OR	339
R-OH	385
Ar-OR	442
Ar-OH	468

Para reducir la mayor parte de oxígeno en el bioaceite es a través de la hidrodesoxigenación formando hidrocarburos y agua. Para la HDO de bioaceites se han sugerido 2 etapas (T.V. Choudhary 2011) (H. J. Heeres 2009): una primera etapa de estabilización, que ocurre a temperaturas menores de 300 °C para evitar la formación de coque y polimerización de los compuestos oxigenados durante la etapa de desoxigenación, se obtienen productos parcialmente desoxigenados como fenoles, furanos, y ácidos carboxílicos. Una segunda etapa a temperaturas de hasta 400 °C y altas presiones de hidrógeno pueden llegar a transformarse en hidrocarburos totalmente desoxigenados. La

primera etapa permite la obtención de combustibles para ser usados en la generación de calor y electricidad (Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion 1994). La segunda etapa puede ser útil para producción de combustibles para el sector del transporte.

Dado a que en las cargas de bioaceite se encuentran más de 300 compuestos oxigenados que representarían a casi todos los grupos funcionales con contenido de oxígeno, resulta complicado entender los mecanismos de reacción, cinéticas y las correlaciones de las propiedades con el desempeño de los catalizadores.

1.6 Hidrodesoxigenación (HDO) de fenoles

Debido a las composiciones complejas de los bioaceites, la mayoría de los estudios de HDO se han centrado en el uso de moléculas modelo, el fenol es una molécula representativa del bioaceite que ha recibido considerable atención dada su baja reactividad en el proceso de HDO. Por lo tanto, la HDO de fenoles se convierte en una de las reacciones clave para la mejora del aceite de pirólisis (Q. Bu 2012). Diferentes trabajos coinciden en señalar que la desaparición de fenol ocurre por dos vías competitivas: la hidrogenación (HID) y la desoxigenación directa (DDO). Sin embargo, las rutas de reacción propuestas varían en función de las condiciones de temperatura, presión y de los catalizadores utilizados.

En los años 80, Elliot (Elliot 1983) evaluó una serie de catalizadores comerciales (CoMo, NiMo, NiW, Ni, Pd, y CuCrO), a temperaturas de reacción de 300 a 425 °C y presiones de hidrógeno de 6 a 14 MPa en la HDO de fenol. Los rendimientos y análisis de los productos obtenidos como benceno y ciclohexano indican que los catalizadores más eficientes son Ni y CoMoS. Debido a las complicaciones causadas por la introducción de azufre en el sistema, se puede preferir el catalizador de Ni, el cual tuvo un rendimiento de 16 % benceno y 7.6 % ciclohexano. Esto señala que dicho catalizador mayoritariamente sigue la ruta de DDO.

Posteriormente, Kallury y Tidwell (R. K. M. R. Kallury 1984) exploraron la HDO de fenol utilizando un sistema catalítico MoO₃-NiO-Al₂O₃, en un reactor tipo batch, a temperaturas entre 350-450 °C y presión de H₂ entre 2.8-9.8 MPa. Al utilizar el sistema catalítico señalado la reacción de HDO de fenol tuvo selectividad hacia productos

desoxigenados como benceno, ciclohexano y metilciclopentano. El catalizador $\text{MoO}_3\text{-NiO}$ sigue las dos rutas competitivas de desaparición de fenol, siendo la DDO la ruta principal con 60% de rendimiento de benceno. Además, se puede notar la isomerización del ciclohexeno por la aparición del metilciclopentano. A temperaturas entre 350°C y 400°C , la conversión del fenol fue menos del 40 % y la proporción de hidrocarburos cíclicos incrementó a expensas del benceno.

En 2006 Massoth *y col.* (F. E. Massoth 2006) Presentaron un mecanismo para la HDO de fenol a 300°C y 2.85 MPa de presión, sobre un catalizador sulfurado $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El primer paso implicó una hidrogenación rápida del doble enlace que conduce a la formación de un intermediario. La formación del intermediario facilita el rompimiento del enlace C-O y permite que la reacción proceda a través de cualquiera de los dos caminos (COH o HYD) como se describe a continuación, ver figura 1-4:

- a) La deshidratación puede tener lugar (con la etapa de limitación de velocidad relativa a los valores de k_1 medidos) reformando el anillo aromático y eliminando H_2O . El proceso de hidrogenólisis directa (COH) reformula el anillo aromático y se elimina el agua. Se sugiere que la separación del enlace C-O se produce por adsorción del fenol en sitio del catalizador a través del átomo de oxígeno, análogo al sugerido para el C-S en el HDS del tiofeno. Esto requiere una vacante (sitio de ácido de Lewis) sobre el catalizador para aceptar un par de electrones del átomo de oxígeno para facilitar el rompimiento del enlace C-O.

- b) Alternativamente, la hidrogenación adicional a ciclohexanol (con la etapa de limitación de la velocidad relativa a los valores de k_2 medidos) es seguida por la eliminación de agua para formar un alqueno cíclico que subsiguientemente se puede hidrogenar para producir ciclohexano. Este es el camino HYD.

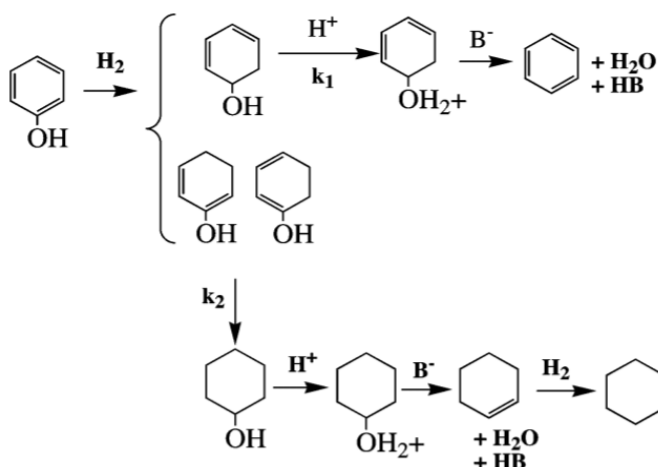


Figura 1-4 Propuesta de Massoth para la HDO de fenol

Senol y *col.* (O.I. Senol 2007) propusieron un esquema de reacción para la HDO de fenol que puede visualizarse en la figura 1-5 utilizando catalizadores NiMoS y CoMoS soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 250 °C y 7.5 MPa de presión. Observaron los perfiles de concentración de los hidrocarburos en función del tiempo e indicaron que el benceno y los hidrocarburos alicíclicos se formaron en dos reacciones paralelas en las que el benceno y el ciclohexano aparecieron como productos finales. Se informó la formación de un intermedio a partir de fenol en trazas vía hidrogenación del anillo aromático, antes de la ruptura del enlace C-O y no se detectó ciclohexanol en las muestras líquidas. Sin embargo, la formación de ciclohexanona sugirió la hidrogenación del anillo aromático antes de la formación de hidrocarburos alicíclicos.

Al realizar experimentos con ciclohexanona y ciclohexanol, determinaron que el ciclohexano y el ciclohexeno fueron los únicos productos de la HDO de ciclohexanona y ciclohexanol. Estos autores (O.I. Senol 2007) concluyeron que la ciclohexanona y el ciclohexanol son posibles intermediarios en la formación de hidrocarburos alicíclicos, pero no en la formación de benceno. Las reacciones de benceno sobre los catalizadores sulfatados se estudiaron en el reactor discontinuo. La formación de ciclohexano y ciclohexeno se detectó en pequeñas cantidades, lo que indicó la hidrogenación del benceno. Sin embargo, la conversión de benceno a hidrocarburos alicíclicos al final de 60 min fue inferior al 1.5 %, y

establecieron que la hidrogenación del benceno era insignificante en las condiciones estudiadas.

El equipo de Senol concluyó que la HDO de fenol puede proceder por dos rutas. La primera ruta posible es a través de la hidrogenólisis directa o desoxigenación directa (DDO) donde se rompe el enlace σ C-O y se obtiene benceno. La segunda ruta puede ser mediante la hidrogenación (HYD) del anillo aromático del fenol para producir ciclohexanona y ciclohexanol, posteriormente se lleva a cabo la hidrogenólisis para deshidratar rápidamente el alcohol y producir ciclohexeno, el doble enlace se hidrogena y se produce ciclohexano.

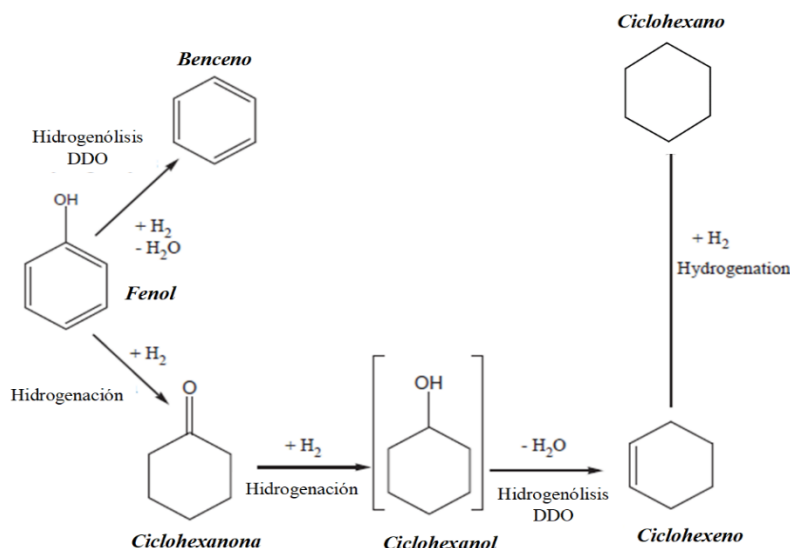


Figura 1-5 Esquema de reacción para la HDO de fenol.

En 2008, Smith y *col.* (K. J. Smith 2008) Publicaron un trabajo de investigación sobre HDO de bioaceite, utilizando fenol como molécula modelo en hexano. La reacción se llevó a cabo entre 350-400 °C de temperatura a una presión de 5 MPa de H₂. Se probaron catalizadores CoMoS/MgO y CoMoPS/MgO. En este estudio concluyeron que ambos catalizadores soportados fueron efectivos en la HDO de fenol en hexano supercrítico a temperaturas mayores de 350 °C. La actividad de los catalizadores fue promovida por la adición de pequeñas cantidades de fósforo. Por lo tanto, la HDO de fenol podría proceder con la reacción de hidrogenólisis directa y la reacción de hidrogenación que involucra

ciclohexanol como precursor. Los productos resultantes de la conversión de fenol fueron benceno, ciclohexil-aromáticos y productos C₁₂. La hidrogenólisis de fenol a benceno (eliminación directa del grupo hidroxilo) es la reacción dominante y se favorece a altas temperaturas.

En general, estas rutas de reacción dependen del catalizador y las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción. Por lo tanto, se requiere el diseño racional de catalizadores de HDO para la comprensión fundamental de los mecanismos y cinética de reacción, por lo que se han estudiado distintos catalizadores en el proceso de hidrodesoxigenación.

1.7 Catalizadores empleados en la HDO

La naturaleza de los catalizadores considerablemente tiene influencia sobre las rutas de reacción que se puedan seguir. Los catalizadores de HDO principalmente se dividen en dos categorías.

- a) Catalizadores de hidrotratamiento, los cuales requieren ser sulfurados (CoMoS y NiMoS).
- b) Catalizadores no convencionales, tales como catalizadores de metales preciosos/transición soportados (Pt, Pd, Rh, Cu, Fe, Ni).

Los catalizadores no convencionales recientemente han ganado cierto interés en investigaciones, debido a que no requieren ser sulfurados.

1.7.1 Catalizadores para hidrotratamiento

Entre 1980 y 1990 se llevaron a cabo los primeros estudios sobre HDO y se establecieron los primeros mecanismos de reacción con moléculas modelo representativas de las cargas del bioaceite, utilizando catalizadores CoMo y NiMo sulfurados, principalmente (V. N. D. Laurenti 2011 a).

Bredenberg *y col.* (J. B-son Bredenberg 1982) describieron el tratamiento con fenol, o-cresol, anisol y guayacol sobre un catalizador Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 250-350 °C, presión de hidrógeno de 5 MPa. Se

encontró que el fenol y o-cresol eran relativamente estables bajo las condiciones de reacción estudiadas. El anisol y el guayacol reaccionaron fácilmente mediante la separación del enlace alquilo-oxígeno. Se obtuvo fenol, o-cresol y 2,6-dimetilfenol como productos principales a partir de anisol. El guayacol reaccionó para formar pirocatecol, como producto principal a 250-270 °C. La formación de hidrocarburos fue 1.2 veces menor en la conversión del guayacol, pero a partir del anisol se obtuvieron cantidades apreciables de hidrocarburos a temperaturas entre 325-350 °C.

Posteriormente Delmon y *col.* (B. Delmon 1994) estudiaron el proceso de HDO utilizando 4-metilacetofenona, dietildecanoato y guayacol, en un sistema discontinuo, con catalizadores CoMoS y NiMoS soportados en γ -Al₂O₃. El grupo cetónico se hidrogenó fácil y selectivamente en un grupo metileno a temperaturas superiores a 200 °C. Dedujeron, que los grupos carboxílicos se hidrogenaron a grupos metilo, pero se produjo una descarboxilación paralela a velocidades comparables. Para la conversión de los grupos carboxílicos y guayacilo, se utilizaron temperaturas de 300 °C. Las reacciones principales fueron la transformación del guayacol en catecol y posteriormente su conversión a fenol. El guayacol dio una alta proporción de productos pesados. Los catalizadores CoMo y NiMo mostraron actividades y selectividades similares. Sin embargo, el catalizador NiMo mostró una actividad de descarboxilación mayor comparada con el catalizador CoMo y condujo a una mayor proporción de productos pesados durante la conversión de guayacol.

La tasa de conversión de guayacol disminuyó rápidamente cuando se utilizó el puro soporte de alúmina. También con los catalizadores sulfurados se observó una disminución de la actividad catalítica para la conversión de guayacol. Esta pérdida de actividad puede tener dos orígenes: la formación de coque o productos pesados depositados sobre el catalizador o la producción de catecol. Se observó por espectroscopia que el catecol se adsorbió fuertemente en γ -Al₂O₃. Los sitios activos para la descomposición del grupo metoxi pueden obstruirse por adsorción competitiva de catecol.

Los grupos cetónicos, carboxílicos y guayacilo fueron hidrodesoxigenados con los catalizadores de hidrotratamiento mencionados. Se requirió una temperatura por encima de 200 °C para la hidrogenación del grupo cetónico. Los grupos carboxílicos y guayacilo temperaturas de 300 °C. Los ácidos carboxílicos y los ésteres tuvieron velocidades de

reacción y selectividades similares. La selectividad de descarboxilación fue mejor con el catalizador NiMo que con el catalizador CoMo, además de aumentar con la temperatura. La reacción inicial de guayacol fue la ruptura del enlace O-CH₃ del grupo metoxi que dio catecol, el cual pudo desoxigenarse adicionalmente. La selectividad en productos ligeros fue menor con el catalizador NiMo.

En 2007 Senol y *col.* (O.I. Senol 2007) exploraron el efecto del H₂S sobre las reacciones con fenol en un reactor de flujo tubular de acero inoxidable, con catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃. Los experimentos se realizaron a 250 °C y 1.5 MPa de presión con una mezcla H₂S/H₂. Al utilizar catalizadores NiMo y CoMo sin la adición de H₂S la conversión de fenol fue 19 % y 28 % respectivamente. Sin embargo, con 60 ppm de H₂S la conversión de fenol disminuyó a 16 % y 20 % para los catalizadores NiMo y CoMo respectivamente. Encontraron que, al realizar una comparación de la HDO de fenol y compuestos con oxígeno alifático, el catalizador NiMo era mejor para la HDO del éster metílico que el catalizador CoMo, en ambos casos, con y sin adición de H₂S. La HDO de fenol mostró un comportamiento contrario. Explicaron la causa de los diferentes efectos del agente sulfuro en la HDO de compuestos oxigenados aromáticos y alifáticos de tal manera que la HDO del éster alifático, alcohol y compuestos de ácido carboxílico se produjeron principalmente a través de reacciones de hidrogenación y reacciones catalizadas ácidas (hidrólisis, deshidratación, esterificación, sustitución nucleofílica de SN₂) y basándose en los efectos de H₂S concluyeron que los sitios ácidos de Brønsted son vitales para las reacciones catalizadas ácidas.

Las reacciones directas de hidrogenólisis e hidrogenación jugaron un papel importante en la HDO del fenol. El H₂S inhibió la hidrogenación e hidrogenólisis con el catalizador NiMo y con el catalizador CoMo la reacción de hidrogenólisis, por lo que se inhibió la HDO del fenol. La inhibición por H₂S se atribuyó a la adsorción competitiva de fenol y H₂S. Las diferencias en las reacciones se atribuyeron a los diferentes mecanismos de reacción debido a las distintas estructuras moleculares y electrónicas de los compuestos oxigenados aromáticos y alifáticos. El fenol resultó ser menos reactivo que los oxigenados alifáticos. El catalizador CoMo mostró mayor actividad en la HDO de fenol y el catalizador NiMo en la HDO de compuestos alifáticos.

Richard y *col.* (F. Richard 2010) propusieron un mecanismo para la HDO de 2-etilfenol con un catalizador CoMoS/Al₂O₃, el cual siguió las rutas de desoxigenación directa e hidrogenación como se indica en la figura 1-6. En la desoxigenación directa, los sitios vacantes fueron creados por la eliminación de H₂S en presencia de H₂. El H₂ se activó por disociación heterolítica formando un grupo S-H y uno Mo-H; el oxígeno del 2-etilfenol se adsorbió sobre los sitios vacantes. Se formó un carbocatión adsorbido luego de la donación de un protón a partir del grupo S-H, este intermediario presentó una ruptura del enlace C-O y generó un producto desoxigenado. La vacante se regeneró por la formación de H₂O a partir de los grupos OH e H adsorbidos. El 2-etilfenol se hidrogenó cuando el anillo de benceno se adsorbió en las vacantes. El anillo del benceno se hidrogenó con el hidrógeno a partir de los grupos S-H y Mo-H, formando 2-etilciclohexanol. El alcohol formado sufrió deshidratación sobre el soporte ácido produciendo un cicloalqueno que se volvió a hidrogenar formando etilciclohexano.

Recientemente, Laurenti y *col.* (V. N. D. Laurenti 2011 a) estudiaron el efecto promotor del cobalto en la fase MoS₂, mediante la reacción de HDO de guayacol. Los experimentos de HDO se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a 300°C y 4 MPa de presión de H₂. Se demostró que la transformación de moléculas tipo guayacol sobre la fase CoMoS fue mayor debido a la promoción con cobalto. Cuando utilizaron sistemas catalíticos promovidos (CoMoS), el guayacol se convirtió directamente a fenol mediante una etapa de demetoxilación (DMO) con formación de metanol. Posteriormente, el fenol se transformó en su mayor parte a benceno vía DDO que implicó la hidrogenólisis directa. El uso de γ -Al₂O₃ como soporte para la fase CoMoS condujo a reacciones de desmetilación (metilos sustituidos), después de romperse el enlace C-O. La formación de metilos sustituidos (Metilcatecoles o cresoles) no facilitó el proceso de desoxigenación.

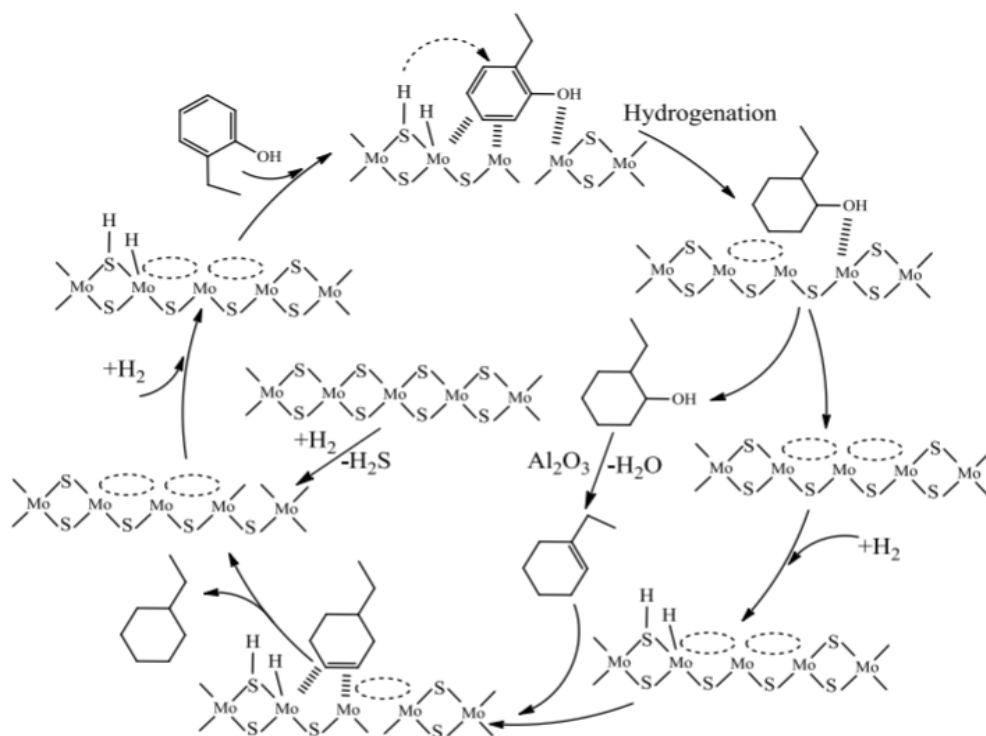


Figura 1-6 Mecanismo de HDO de 2 -etilfenol sobre un catalizador CoMoS/Al₂O₃ (F. Richard 2010)

Como se pudo notar en el campo de la HDO de compuestos oxigenados los catalizadores convencionales en hidrodesulfuración (HDS), CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ sulfurados han sido los más estudiados por la mayoría de los investigadores. Con el fin de mantener la actividad y estabilidad de estos catalizadores convencionales en HDS, es necesario introducir compuestos extrínsecos que contengan azufre para mantener la sulfuración de estos catalizadores durante la activación del catalizador y el proceso HDO, que inevitablemente provoca contaminación por azufre en los productos finales (V. N. D. Laurenti 2011 a). La reacción en este tipo de catalizadores se lleva a cabo vía sitios coordinadamente insaturados de azufre (CUS) que son regenerados por el ambiente rico en H₂S formado durante el proceso. Por lo tanto, se requiere agregar una fuente externa de azufre o la de coprocesar petróleo y bioaceite.

1.7.2 Catalizadores de metales soportados

El desarrollo y el estudio de catalizadores libres de azufre para el proceso de HDO son ambientalmente y económicamente favorables. Los catalizadores de metales soportados han sido estudiados recientemente, demostrando un excelente rendimiento catalítico en la HDO de compuestos oxigenados y una alta selectividad a hidrocarburos (X. Wang 2013).

El Pt, Pd y Rh soportados son catalizadores eficientes en la activación del hidrógeno molecular en condiciones ligeras, ya que el hidrógeno es fácilmente activado y desplazado sobre la interfase o superficie catalítica para reaccionar con otros reactivos. Por lo tanto, se espera que en los catalizadores de metales nobles tengan buena actividad y que la estabilidad se mejore al utilizar diferentes soportes a la Al_2O_3 (desactivación por el agua) (D. C. Elliott 2009).

En la literatura se demostró que al utilizar catalizadores de metales preciosos en HDO, el H_2 se adsorbe y se activa sobre sitios metálicos, mientras que los compuestos oxigenados pueden ser adsorbidos y activados sobre sitios metálicos o sobre la interfase metal-soporte (cationes expuestos o vacantes de oxígeno). Los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre los metales preciosos se desplazan y reaccionan con los compuestos oxigenados adsorbidos, dando lugar a la ruptura del enlace C-O y la formación de productos desoxigenados y H_2O posteriormente. El mecanismo propuesto en base a la literatura (R. Pestman 1997) (M.J. Mendes 2001) se muestra en la figura 1-7.

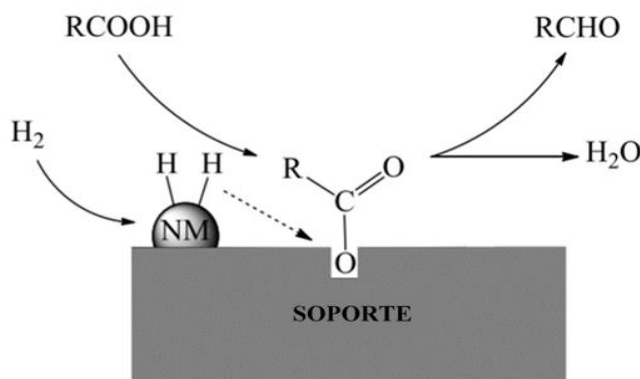


Figura 1-7 Mecanismo de reacción de metales preciosos soportados

Se encontraron dos estudios típicos de catalizadores de metales preciosos, los cuales fueron realizados por Gutiérrez (A. Gutierrez 2009) utilizando guayacol como molécula representativa y por Heeres (H.J. Heeres 2011) con bioaceite. La actividad de HDO de guayacol en catalizadores de metales preciosos sobre ZrO_2 se realizó en un reactor discontinuo a 100 °C y 8 MPa (5 h). El orden de actividad según los metales preciosos utilizados fue el siguiente: Rh = RhPt > RhPd > CoMoS/Al₂O₃ > Pd > Pt > PdPt.

La actividad de HDO del bioaceite reportada por Heeres a 350°C y 20 MPa (4 h) tuvo la siguiente tendencia: Pd > RhPd > Rh = PdPt > RhPt > Pt > CoMoS/Al₂O₃.

Aunque la secuencia de la actividad de los catalizadores de Rh, RhPd, PdPt no fue consistente a partir de los dos estudios, debido a las condiciones de reacción diferente (temperatura, presión, materiales de alimentación y etc.), los catalizadores exhibieron una actividad 7 veces mayor en comparación con el catalizador de referencia (CoMoS/Al₂O₃).

Los catalizadores soportados con metales preciosos parecen ser muy activos en el proceso de HDO. Sin embargo, los principales desafíos para su aplicación son la disponibilidad de dichos metales, el costo y sensibilidad a envenenamiento de hierro y azufre (B. Dhandapani 1998). Por lo que, la búsqueda de materiales más económicos resulta ser una vía de estudio en el proceso de HDO.

Al utilizar óxidos metálicos como soportes, MoO₃, WO₃, Fe₂O₃ y SnO₂, en el proceso de HDO el mecanismo de Mars estuvo involucrado (P. Mars 1954). En este mecanismo, el oxígeno de la red reaccionó con H₂ y se crearon vacantes de oxígeno, que luego se reemplazaron con el oxígeno de los compuestos oxigenados. El compuesto oxigenado sufrió la ruptura del enlace C-O y formó un producto final como se muestra en la figura 1-8. En las reacciones de HDO, si el enlace metal-oxígeno es demasiado débil, sería difícil para los catalizadores quitar el oxígeno de los compuestos oxigenados, pero si el enlace metal-oxígeno es demasiado fuerte, es difícil crear vacantes superficiales para adsorber el compuesto oxigenado (Daniel R. Moberg 2010). Lo anterior sigue la regla de Sabatier en la que los óxidos con la fuerza del enlace metal-oxígeno son los mejores soportes. La resistencia de unión metal-oxígeno se resume de la siguiente forma: Mg > Al > Zr > Ti > W > Cr > Zn > V > Sn > Fe > Ge > Mn > Ni > Bi > Cu > Pb.

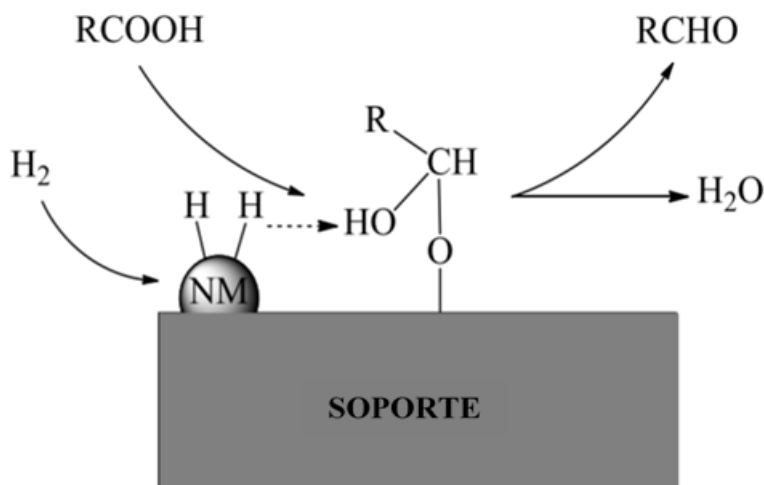


Figura 1-8 Mecanismo de HDO de Mars y Krevlen

La HDO de anisol con catalizadores metálicos (Ni) soportados a 300 °C y 1 MPa de presión fue estudiada por Yakovlev (V.A.Yakovlev 2009). El catalizador Ni/Al₂O₃ fue activo (95% de HDO), pero al compararse con catalizadores bimetálicos Ni-Cu (Ni-Cu/Al₂O₃) soportados éstos fueron aún más activos (99.2% de HDO). Los datos de actividad en la reacción de HDO de anisol fue la siguiente: Ni-Cu/CeO₂> Ni-Cu/Al₂O₃> Ni/Al₂O₃> Ni/ZrO₂> Ni-Cu/ZrO₂> Ni/SiO₂> Ni/Cr₂O₃. El Cu facilitó el desplazamiento del hidrógeno, promoviendo así la reducción de óxido de níquel y formando una solución sólida de sustitución con el soporte de CeO₂.

En 2010, se propuso un mecanismo de reacción para la HDO de guayacol con catalizadores metálicos soportados, ver figura 1-9. Los sitios ácidos tipo Brønsted interaccionaron con átomos de oxígeno a partir del compuesto oxigenado, mientras que el H₂ fue activado por los sitios metálicos y se desplazó sobre los átomos de oxígeno adsorbidos (efecto spillover), lo que causó la ruptura del enlace del C-O. Un compuesto oxigenado con más de un átomo de oxígeno puede tener diferentes sitios de adsorción sobre el soporte (A. P.-P. F. Maugé 2010).

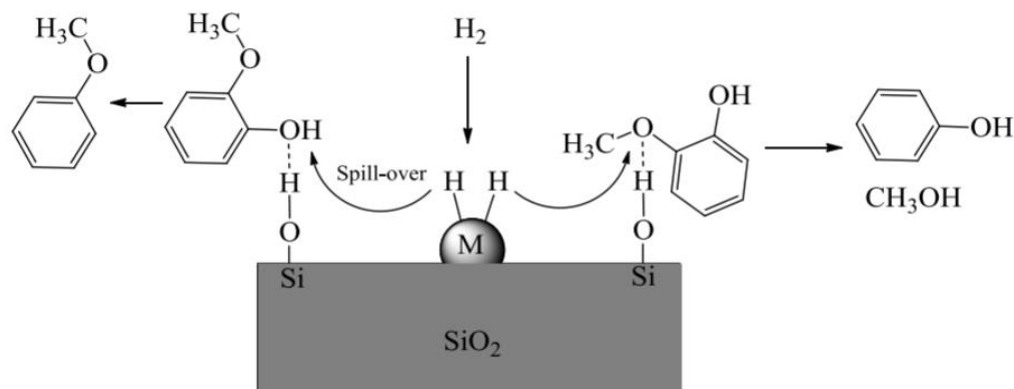


Figura 1-9 Mecanismo de reacción propuesto en la HDO de guayacol con catalizadores metálicos soportados.

Posteriormente Zhao y *col.* (H.Y. Zhao 2011) (Kelun Li 2011) estudiaron la actividad de HDO de guayacol en fosfuros típicos soportados sobre SiO₂, en un reactor de lecho fijo a 300 °C y presión atmosférica. Los resultados de actividad obtenidos se muestran a continuación: Ni₂P > Co₂P > Fe₂P > WP > MoP. Un menor costo que los catalizadores de metales preciosos soportados y alta actividad hacen que los fosfuros metálicos sean atractivos para el proceso de HDO de bioaceites. Sin embargo, uno de los dilemas involucrados en el uso de fosfuros involucró su oxidación por la presencia de H₂O y pudo dar lugar a la formación de óxido metálico o fosfatos. La presencia de H₂O que es un producto de la HDO provoca la desactivación del catalizador.

El catalizador Fe/SiO₂ fue estudiado por Dufour (A. Dufour 2012) en la HDO de guayacol con un reactor de lecho fijo a 350-450 °C y presión atmosférica. El Fe activó al H₂, mientras que el guayacol (compuesto oxigenado) fue activado por los sitios ácidos OH a partir del SiO₂. El benceno y el tolueno se produjeron selectivamente sobre este catalizador.

La HDO de guayacol con catalizadores a base de Ni fue investigada por Bykova (M.V. Bykova 2012) en reactor por lotes a 300°C y 17 MPa. El grado de HDO tuvo el siguiente orden: Ni/SiO₂ > Ni-Cu/ZrO₂-SiO₂-La₂O₃ > Ni-Cu/SiO₂ > Ni-Cu/Al₂O₃ > Ni-Cu/CeO₂-ZrO₂.

En 2013, Mortensen y *col.* (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013) realizaron pruebas de diferentes catalizadores para la HDO de fenol, las evaluaciones catalíticas se realizaron en un reactor discontinuo a 275 °C y 10 MPa. Se investigaron cuatro grupos de catalizadores: catalizadores tipo óxido, catalizadores de síntesis de metanol, catalizadores de metales preciosos y catalizadores de metales no preciosos, con un total de veintitrés sistemas catalíticos. El orden aparente de actividad para los catalizadores fue el siguiente: Ni/ZrO₂ > Ni-V₂O₅ /ZrO₂ > Ni- V₂O₅ /SiO₂ > Ru/C > Ni/ Al₂O₃ > Ni/SiO₂ > Pd/C > Ni/MgAl₂O₄ > Ni/CeO₂ - ZrO₂ ≈ Ni/CeO₂ > Pt/C > Cu/ZnO/Al₂O₃ ≈ NiO-MoO₃/Al₂O₃ ≈ NiCu/SiO₂ > Cu/SiO₂ > Co/ SiO₂ > Ni/C > Fe/SiO₂, MnO/C, WO₃/C, V₂O₅/C, CoO- MoO₃ / Al₂O₃.

El Ni soportado fue el catalizador metálico no precioso más eficaz y se probó en diferentes soportes. Con soportes tipo óxido hubo buena actividad, mientras que los soportes distintos al tipo óxidos, como carbono, no mostraron actividad para la HDO de fenol. Sin embargo, el catalizador Ni/C fue activo para la HDO de ciclohexanol mostrando que la activación del fenol antes de la hidrogenación tuvo lugar en un sitio vacante de oxígeno sobre el soporte oxofílico, pero la desoxigenación subsiguiente probablemente tuvo lugar directamente en un sitio metálico.

Los catalizadores de metales preciosos, en contraste con el níquel, se desempeñaron bien en soportes de carbono, mostrando que estos metales por sí mismos tienen la afinidad requerida para la activación del fenol probablemente por interacción directa con el anillo aromático. El catalizador Ni/ZrO₂ tuvo el mejor desempeño, con tasas de reacción tanto de hidrogenación como de desoxigenación directa. Así, el níquel parece ser un catalizador prometedor para la HDO.

El mecanismo de reacción propuesto por Mortensen (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013) con el catalizador Ni/ZrO₂ se muestra en la figura 1-10.

En la figura 1-10 podemos observar que los sitios metálicos insaturados en la superficie del ZrO₂ se comportaron como ácidos de Lewis y el oxígeno superficial se comportó como una base de Lewis. Por lo tanto, la activación del fenol sobre el ZrO₂ tuvo lugar mediante la disociación heterolítica del enlace O-H sobre el ZrO₂ donde el hidrógeno

del fenol se adsorbió sobre una vacante de oxígeno en la superficie del ZrO_2 y un sitio metálico estabilizó el ion fenóxido. El fenóxido interactuó con un cristalito de níquel donde el hidrógeno fue adsorbido, facilitando de este modo la saturación de los dobles enlaces y produciendo ciclohexanona. El ciclohexanol formado reaccionó directamente con las superficies de níquel metálico expuesto, mediante adsorción del grupo OH. La etapa de desoxigenación real probablemente tiene lugar a través de una reacción de deshidratación, formando ciclohexeno. Posteriormente, el ciclohexeno puede hidrogenarse y transformarse en ciclohexano, como producto final.

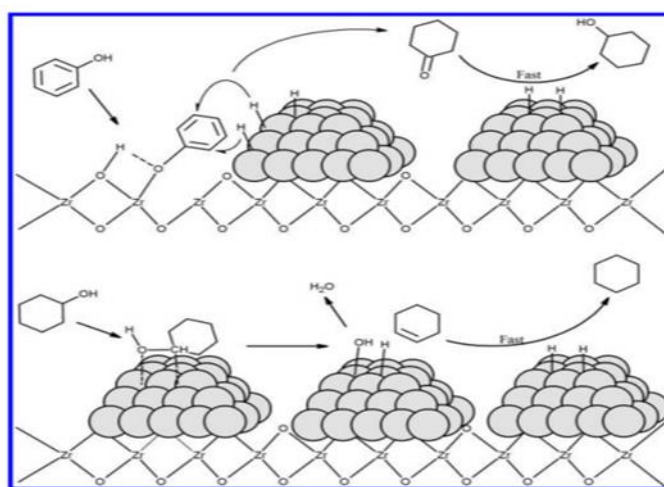


Figura 1-10 Mecanismo de reacción del catalizador Ni/ ZrO_2 en la HDO de fenol

Recientemente, Noronha *y col.* (C. A.-N. F. B. Noronha 2017) investigaron el efecto del metal (Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Ni, Co) soportado en ZrO_2 en la reacción de HDO del fenol en fase gaseosa, utilizaron un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica y 300 °C. La actividad y la distribución de los productos se vieron afectadas significativamente por el tipo de metal. El Pt y el Pd soportados en ZrO_2 produjeron hidrogenados, como ciclohexanona y ciclohexanol. Los metales Rh, Co, Ni y Ru soportados en ZrO_2 produjeron fracciones significativas de C5, C6 y metano, como productos de la hidrogenólisis. En el estudio realizado se observaron dos vías de reacción (tautomerización y desoxigenación directa), la importancia de cada una dependía del tipo de metal. La tautomerización con fenol fue la vía

de reacción principal para los catalizadores Pd /ZrO₂ y Pt/ZrO₂. La alta formación de metano e hidrocarburos C5-C6 sobre los catalizadores Ru/ZrO₂, Ni/ZrO₂ y Co/ZrO₂ pudo atribuirse a la deshidroxilación directa del fenol que produjo una especie de superficie hidrocarbonada insaturada. La hidrogenólisis del fenol formó hidrocarburos C1-C5 o también pudo hidrogenarse formando benceno.

Además de los metales, los sitios oxofílicos de este soporte representados por cationes insaturados Zr⁴⁺ cerca del perímetro de las partículas metálicas también jugaron un papel importante en la selectividad a los productos desoxigenados. Esto explicó la mayor formación de productos desoxigenados para la HDO de los catalizadores soportados con fenol sobre zirconio en comparación con los soportados con sílice.

El crecimiento del tamaño de partícula de metal disminuyó la interfase partícula metálica-soporte que afectó a la capacidad de adsorción de especies, dando lugar a una acumulación de especies fenoxi durante la reacción. El crecimiento del tamaño de partícula metálica y la disminución en la densidad de sitios oxofílicos durante la HDO de fenol fueron las causas principales de la desactivación del catalizador.

En resumen, los mecanismos de reacción de catalizadores no sulfurados pueden clasificarse y describirse de la siguiente manera:

- Mecanismo de reacción de catalizadores óxidos: Ha sido propuesto que estos catalizadores funcionen mediante tres etapas: 1) quimisorción vía el átomo de oxígeno sobre un sitio metálico coordinadamente insaturado, 2) Donación de un protón del grupo hidroxilo, y 3) Desorción. En este mecanismo, la generación de vacantes es responsable de la activación tanto del compuesto oxigenado como del hidrógeno en la superficie catalítica (D. R. B. G. Frederick 2010), ver la figura 1-11.

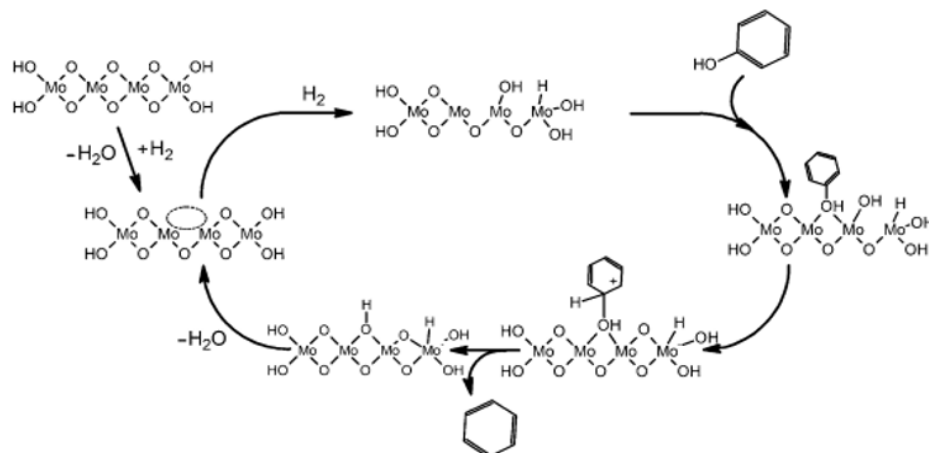


Figura 1-11 Mecanismo de reacción de catalizadores óxidos metálicos (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013).

- Mecanismo de reacción de catalizadores metálicos: La reacción inicia con la adsorción del compuesto oxigenado sobre la superficie del catalizador. El hidrógeno adsorbido sobre el metal activo reacciona con el compuesto oxigenado, para facilitar la desoxigenación, esto es seguido por la desorción del producto final. El paso de adsorción del compuesto oxigenado puede tener lugar tanto en el soporte o directamente sobre el metal activo, dependiendo del tipo de metal usado. Específicamente, los metales preciosos han mostrado ser capaces de activar el compuesto oxigenado sobre los sitios metálicos. Se cree que, para los metales convencionales, la activación ocurre a través de un sitio de vacante de oxígeno cercano a la interacción metal-soporte, figura 1-12 (A. V. A. Baiker 2004) (A. V. A. Baiker 2008).

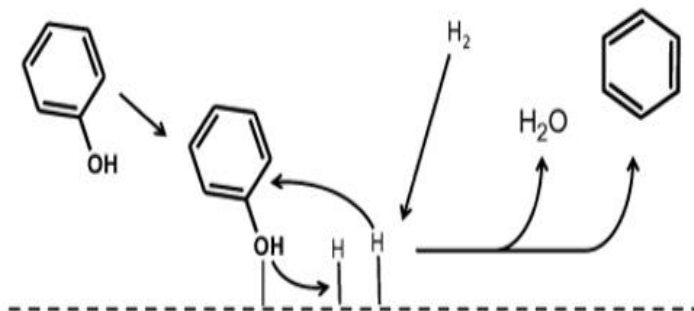


Figura 1-12 Mecanismo de reacción de un catalizador metálico (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013).

Como pudo notarse el soporte juega un papel muy importante en la actividad de los catalizadores de HDO. Se ha sugerido que algunos óxidos facilitan el spillover de alguno de los reactivos entre las regiones adyacentes del metal y el óxido. Además, se sabe que funcionan como promotores, al interactuar con el adsorbato en la interfase metal- soporte, debido al carácter oxofílico del mismo (H. Idriss 2000). Por lo que, la naturaleza del soporte puede influir en las rutas de reacción estudiadas anteriormente y la adsorción de los compuestos oxigenados.

1.8 Soportes

El soporte es un material que provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como resistencia mecánica al catalizador y estabilización de la fase activa. Como consecuencia se tiene una disminución en el costo del catalizador. Las diferencias en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte se relacionaron a interacciones metal-soporte que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. En general las interacciones fuertes tienden a mejorar la dispersión de la fase activa lo que se podría manifestar con la formación de partículas pequeñas, que tienen una mayor área metálica expuesta, estabilidad y se regeneran con mayor facilidad. Sin embargo, si la interacción es demasiado fuerte la interacción con los reactivos será débil y la actividad estará comprometida. Por otro lado, para interacciones débiles la actividad generalmente es mayor, no obstante, presentan menos estabilidad y bajas dispersiones, el tamaño de partícula tiende a crecer, y el área metálica expuesta disminuye. Adicionalmente, como se mencionó, la disponibilidad de vacantes responsables de la adsorción de compuestos oxigenados se ve comprometida por la interacción metal-soporte (D. R. B. G. Frederick 2010). Entre los soportes óxidos más estudiados para el proceso de HDO se encuentra la Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 .

1.8.1 Al_2O_3

La alúmina se ha usado como soporte en catalizadores de HDT debido a sus propiedades texturales, acidez y dispersión de la fase activa. Sin embargo, en las pruebas realizadas en reacciones de HDO, la acidez Lewis de la alúmina ha dado lugar a reacciones

de isomerización de los reactantes. Esto es relativamente inconveniente, ya que se pueden producir compuestos más refractarios o en otro caso polimerizarse en la superficie y formar coque (F. Richard 2010) (A. P.-P. F. Maugé 2013). Así mismo por la presencia de agua, γ - Al_2O_3 puede modificar su fase a bohemita y dar lugar a cambios en la estructura de la fase.

La γ - Al_2O_3 parece no ser un soporte adecuado para llevar a cabo el proceso de hidroxidación. Para los problemas mencionados, se han estudiado otros soportes con menor acidez y mayor tolerancia al agua. El TiO_2 y ZrO_2 han sido estudiados en HDO con fases activas típicas para HDS y han mostrado mejor actividad que la Al_2O_3 (V. N. D. Laurenti 2011 b) (L. Ma 2013).

1.8.2. TiO_2

El óxido de titanio comúnmente se ha utilizado como adsorbente y como pigmento, pero se ha encontrado que puede ser usado como soporte, aunque se ha dejado de lado debido a sus propiedades texturales pobres. Las reducidas propiedades texturales han limitado su uso como soporte catalítico. El uso del TiO_2 en la HDO se ha reportado recientemente (V. N. D. Laurenti 2011 b) (C. N. B. G. Frederick 2014) (D. P. Serrano 2014).

El estudio de catalizadores de titania en la HDO se ha vuelto interesante debido a que provocan mayor grado de sulfuración de la fase activa que los soportados en alúmina. Respecto a su desempeño en HDO, los catalizadores de CoMo/TiO_2 desplegaron una actividad 2 veces mayor en la HDO de guayacol que los soportados en alúmina (V. N. D. Laurenti 2011 b). En este mismo estudio se concluyó que la acidez tipo Brønsted presente en la titania podría las rutas de hidrogenación y demetilación de guayacol. Por un lado, este efecto podría ser benéfico para hidrogenar alquenos, produciendo mayor número de alcanos útiles para mantener el número de cetano (NOM086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

Serrano y *col.* (D. P. Serrano 2014) evaluaron distintos catalizadores para hidroxidación de anisol basados en Ni soportado sobre distintos óxidos. Se concluyó que el TiO_2 , promovió el rompimiento del enlace R-OR, pero presentó menores conversiones que la Al_2O_3 , o el SBA-15, su actividad en términos de reactivo convertido fue de la mitad de lo alcanzado por la Al_2O_3 .

1.8.3. ZrO₂

El óxido de zirconio es un material de alto punto de fusión (2700 °C), baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión el cual ha sido usado para la obtención de materiales refractarios, pigmentos, dispositivos piezoeléctricos, condensadores cerámicos y sensores de oxígeno (Yamaguchi 1994).

Se ha usado el ZrO₂ como catalizador ya sea como un óxido simple o mixto, en varias reacciones ácido-base obteniéndose resultados interesantes (T. Yamaguchi 1994). Asimismo, las aplicaciones como soporte catalítico son promisorias dado que tiene alta estabilidad térmica y propiedades ácidas y básicas. A diferencia de TiO₂, el cual también pertenece a la segunda generación de soportes catalíticos (después de SiO₂ y Al₂O₃), Zr no reduce su estado de oxidación cuando es sometido a tratamiento bajo atmósfera reductora.

Existen básicamente tres modificaciones cristalinas de ZrO₂: monoclinica, tetragonal y cúbica. Además, se conoce la forma metaestable tetragonal que puede ocurrir a 650 °C. Se han propuesto dos teorías del porqué esta fase puede existir a bajas temperaturas relacionadas con dos tipos de efectos: impurezas y tamaño de cristal.

Como puede observarse en la figura 1-13, a temperaturas bajas la fase más estable del ZrO₂ es una la fase monoclinica, que se produce naturalmente como mineral Badeleyita. A una temperatura de 1200 °C y presión atmosférica, la estructura tetragonal se convierte en termodinámicamente estable.

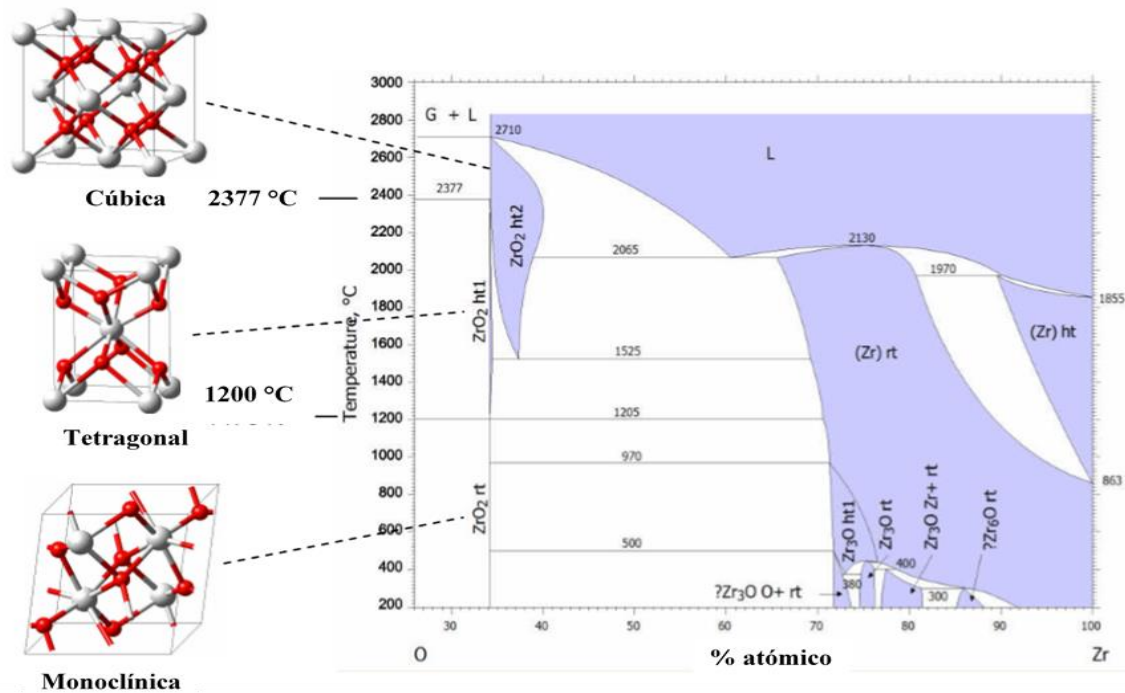


Figura 1-13 Diagrama de fases del ZrO₂.

En la práctica, la zirconia estabilizada ha sido objeto estudio debido a sus aplicaciones prácticas como electrolito sólido para sensores de oxígeno y pilas de combustible. Existen pocos estudios hasta el momento que utilizan la zirconia estabilizada como soporte. La zirconia pura, normalmente en fase monoclinica a temperatura ambiente, se puede estabilizar en una fase cúbica mediante la adición de un dopante, dentro de los dopantes reportados se encuentran cantidades variables de R₂O₃ (R, tierra rara o itrio) o CaO. Pueden crearse vacantes de oxígeno en la estructura cristalina cúbica del ZrO₂ introduciendo iones sustitutivos.

Estas características hacen del ZrO₂ un óxido con potencial para su uso como soporte catalítico, sin embargo, al igual que el TiO₂ sus propiedades texturales limitan esta aplicación, mediante la síntesis por coprecipitación acuosa estas propiedades pueden ser mejoradas.

Bui y *col.* (V. N. D. Laurenti 2011 b) demostraron que el sistema catalítico CoMoS/ZrO₂ era muy selectivo para la hidrogenólisis C_{arom}-O como DMO (demetoxilación) y DDO (desoxigenación directa) en la reacción de HDO de guayacol.

Mortensen y *col.* (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013) reportan que el sistema Ni/ZrO₂ era más activo en la HDO de fenol que Ni/Al₂O₃ o Ni/SiO₂, o Ni/C lo que indica que el soporte juega un rol fundamental en este tipo de reacciones.

1.9 Conclusiones

La hidrodesoxigenación (HDO) de bioaceites ofrece una alternativa para la obtención de productos con alto valor agregado. Es necesario el desarrollo de materiales estables a las condiciones de tratamiento adecuadas, ya sea para el procesamiento individual del bioaceite o el coprocesamiento de crudo fósil y hacer uso de la infraestructura disponible para el refinamiento fósil.

Debido a la complejidad en la composición del bioaceite de pirolisis, resulta necesario el uso de moléculas modelo para el estudio de nuevos materiales catalíticos, al menos en la etapa inicial de las investigaciones.

Existen varios campos de estudio en el proceso de HDO, en catálisis es importante enfocarse tanto en la fase activa como en el soporte, ya que en ambas líneas hay campos por atender, en términos de la actividad, selectividad, estabilidad, rutas de reacción y envenenamiento.

Tras la revisión bibliográfica realizada, la HDO de fenol puede llevarse a cabo mediante un mecanismo bifuncional, debido a que se requiere un sitio metálico para hidrogenación combinado con un sitio ácido del soporte para la deshidratación. Por lo tanto, la interpretación de la funcionalidad del catalizador en la reacción de HDO es importante para el diseño de catalizadores eficientes.

Se han investigado diferentes catalizadores metálicos de Ni, Co, Cu, Pt, Rh, Pd y Ru dispersos sobre distintos soportes óxidos (ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, CeZrO₂, V₂O₅, C, Mg₂Al₂O₄, TiO₂) para la reacción de HDO de diferentes moléculas modelo.

El tipo de soporte juega un papel importante en la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores para HDO. El soporte de ZrO_2 parece favorecer la activación de compuestos oxigenados en los defectos (vacantes de oxígeno) de su superficie, obteniendo principalmente productos desoxigenados.

Se demostró que el Ni sobre ZrO_2 exhibe el mejor rendimiento en la reacción de HDO de fenol en comparación con otros metales como Pt, Cu y Fe. Obteniendo la más alta selectividad a ciclohexano. Se sugirieron sitios de defectos (por ejemplo, sitios de cationes de Zr^{4+} coordinadamente insaturados en la superficie del óxido) para estabilizar el ion fenóxido en interacción con Ni, promoviendo así la hidrogenación del anillo aromático.

Los sitios oxofílicos del soporte de ZrO_2 representados por cationes Zr^{4+} parcialmente coordinados cerca del perímetro de las partículas metálicas (interfase metal-soporte) hidrogenan el grupo hidroxilo, dando lugar a la formación de benceno.

Recientemente en la literatura se propuso un mecanismo en la reacción de HDO de fenol que implica una etapa de tautomerización en la cual se produce ciclohexanona y luego ciclohexanol. Otra ruta que puede tomar la reacción es mediante la hidrogenación del grupo hidroxilo que conduce a la formación de benceno. En este caso, la vía de reacción dependerá del soporte.

En otro estudio realizado, se encontró que la selectividad dependía fuertemente del tipo de soporte. Sobre los catalizadores Pd/SiO₂ y Pd/Al₂O₃, se favoreció la formación de ciclohexanona, mientras que el benceno se promovió sobre el catalizador Pd / ZrO_2 .

Las diferencias en la selectividad, también es atribuida a la oxofilicidad del soporte, por lo que los cationes coordinadamente insaturados cerca de la periferia de las partículas metálicas desempeñaron un papel importante.

El ZrO_2 posee vacantes de oxígeno que eventualmente funcionan como sitios para la adsorción de compuestos oxigenados debido a su carácter oxofílico y su cercanía con las partículas metálicas, que pueden mejorar el rendimiento hacia compuestos desoxigenados, durante la HDO de fenol.

Uno de los inconvenientes del ZrO_2 son sus propiedades texturales limitadas. La ventaja que presenta el método de coprecipitación sobre los otros métodos es que requiere de

condiciones de operación amables (temperatura ambiente y presión atmosférica) para conseguir formar soluciones sólidas entre el Ni y el Zr, además de altas áreas superficiales, a pesar de la sencillez del mismo.

Con base en el estudio bibliográfico, se sintetizaron catalizadores NiO-ZrO₂ usando la técnica de coprecipitación acuosa. Con este sistema catalítico se busca mejorar la actividad y selectividad de la reacción de HDO de fenol, debido a generación de vacantes de oxígeno y la densidad de sitios activos oxofílicos y su cercanía con el Ni, que logren desoxigenar los compuestos oxigenados.

CAPÍTULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

La incorporación de óxido de níquel en la estructura de la zirconia genera vacantes de oxígeno que favorecen la desoxigenación de los hidrocarburos oxigenados. Por lo que el catalizador $NiO-ZrO_2$ inducirá una mejora de la actividad catalítica y selectividad para la reacción de hidrodeseoxigenación de fenol.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades catalíticas del sistema $NiO-ZrO_2$ preparado mediante coprecipitación acuosa en la reacción de HDO de fenol y su correlación con las características estructurales y texturales.

2.2.2 Objetivos particulares

- Estudiar la influencia del contenido de NiO en los catalizadores soportados para la reacción de HDO de fenol.

- Correlacionar la reactividad y selectividad en HDO de los catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas.

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de los materiales

Diferentes rutas de síntesis han sido implementadas para la obtención del material Ni-ZrO₂ (D.-H. He 2008) (L. Ma 2013) (J. A. Lercher 2015). Dentro de estos métodos el más citado por diferentes autores es el método de precipitación acuosa e impregnación, el cual consiste en precipitar un hidróxido de zirconio a partir de una solución acuosa de una sal precursora, por adición de una base a un pH controlado, seguido de la incorporación del níquel.

Debido a que se requería la incorporación de cierto contenido de níquel en la estructura del ZrO₂ para generar vacantes responsables del proceso de desoxigenación, se usó el método de coprecipitación acuosa para la síntesis de los catalizadores. Cortés-Jacome (Cortés-Jacome 2002) ha utilizado dicho método para la preparación de distintos materiales. Esta ruta de síntesis de catalizadores NiO-ZrO₂ se realiza en una sola etapa, donde la precipitación del hidróxido de zirconio se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa de la sal precursora del nitrato de níquel a pH controlado mediante la adición de una base (hidróxido de amonio). Posteriormente el material precipitado se lava, seca y calcina.

La coprecipitación de los precursores se llevó a cabo por precipitación de una solución acuosa 0.162 M de oxiclорuro de zirconio (IV) octahidratado [ZrOCl₂·8H₂O, Aldrich 99 %] y nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] con la adición simultánea por goteo de una solución de hidróxido de amonio 14 % vol. [NH₄OH, J.T. Baker 28 % vol.], controlando el pH entre 9.0-9.5 y manteniendo una agitación constante. La concentración nominal del níquel se varió de 2.5 a 10 % peso. El precipitado obtenido se dejó añejar por un periodo de 24 h, posteriormente se filtró, lavó y se secó a una temperatura de 110 °C durante 18 h. Finalmente las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas (500, 550, 600 y 650°C) en atmósfera de aire durante un periodo de 4 h. Este procedimiento se ilustra en la Figura 3-1.

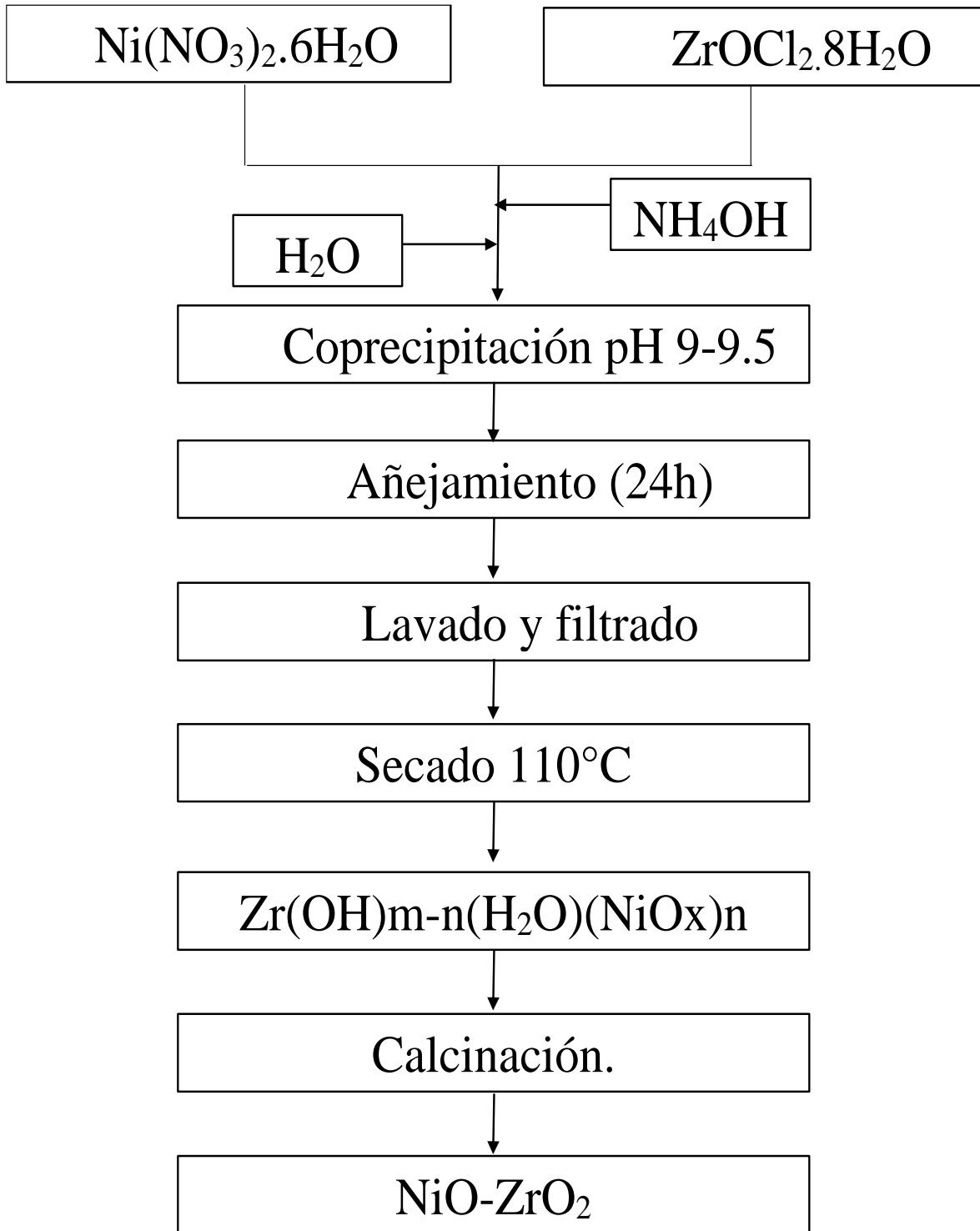


Figura 3-1 Diagrama del método de coprecipitación acuosa.

Los catalizadores sintetizados mediante el método de coprecipitación acuosa a partir de las sales precursoras de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, se muestran en la tabla 3. 1.

Tabla 3-1 Catalizadores sintetizados por coprecipitación acuosa.

% PESO DE NiO	CLAVE DE LA MUESTRA	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN (°C)	TEMPERATURA DE REDUCCIÓN (°C)
0.0 %	ZrO ₂	500	550
3.0 %	3NiOZ	550	550
6.0 %	6NiOZ	600	550
9.5 %	9.5NiOZ	650	550
12.7 %	12.7NiOZ	650	550

3.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización arrojan información útil para poder correlacionar propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados y observar su desempeño en reacciones de HDO. A continuación, se describen las técnicas que fueron empleadas en este trabajo:

3.2.1 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

La técnica TGA se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera particular (O₂, N₂, H₂). A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura, la técnica permite conocer el efecto de la temperatura sobre la muestra, determinando cualitativa y cuantitativamente la pérdida de peso ocasionada por: evaporación, deshidratación o descomposición de compuestos orgánicos, etc. En algunos casos es posible observar un

aumento de peso por reacción de los componentes de la muestra con el medio ambiente, ocasionado comúnmente por una oxidación en un intervalo de temperatura bastante amplio.

El análisis se realizó a las muestras antes de la calcinación, en un equipo Perkin Elmer, modelo Diamond TG/DTA, con flujo de aire de 40 mL/min, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

3.2.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El Análisis Térmico Diferencial (DTA), consiste en la medición de cambios de temperatura, como una función de la diferencia de temperatura entre la muestra a analizar y un compuesto de referencia térmicamente inerte, a medida que los dos materiales se calientan a elevadas temperaturas y velocidades predeterminadas. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente.

Este análisis se realizó a los materiales antes de su calcinación, se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer, modelo Diamond TG/DTA, con flujo de aire de 40 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

3.2.3 Análisis textural

El análisis textural se realiza por medio de la fisisorción, es el método que más se utiliza para la determinación del área superficial, el volumen de poro y distribución de poros del material a utilizar o bien el catalizador. El procedimiento ideado por Brunauer, Emmett y Teller conocido como método BET, fue requerido para determinar dichas propiedades texturales. El método BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas, de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido sea mayor que en la fase gaseosa. La interfase formada entre gas y el sólido, ha recibido el nombre de adsorción.

Las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados se determinaron por medio de esta técnica, se realizó en un equipo ASAP-2460 de MicroActive. Previo a la medición de las muestras, se sometieron a un proceso de desgasificación a 10^{-3} torr y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h.

Las áreas específicas se calcularon mediante la ecuación de B.E.T. (ecuación 3.1), utilizando valores de volumen adsorbido entre presiones relativas, P/P_0 , de 0.05 a 0.35.

$$\frac{P_0/P}{n_m(1-P_0/P)} = \frac{1}{n_m} + \frac{c-1}{n_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.1)$$

en donde:

P_0/P = presión relativa del sistema, adimensional.

c = constante de BET, que es indicativa de la interacción entre el sólido y el adsorbato.

n_m = es el peso del adsorbato que constituye una monocapa de superficie cubierta.

La ecuación 3.2 relaciona el área superficial con n_m .

$$n_m = \frac{S_t M}{N A_{cs}} \quad (3.2)$$

donde:

M = peso molecular del adsorbato (N_2 en este caso).

A_{cs} = área transversal de la molécula de adsorbato.

N = el número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.

S_t = área específica total de la muestra. Al ser dividida por la masa de la muestra analizada permite obtener el valor del área específica del material.

Los volúmenes de poro se determinaron a partir del volumen total adsorbido por la muestra a la presión de saturación del nitrógeno por medio de la ecuación 3.3.

$$V_p = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (3.3)$$

donde:

V_p = volumen de poro de la muestra, cm^3/g .

V_{ads} = volumen de nitrógeno adsorbido a $P/P_0 \sim 1$, cm^3 .

R = constante universal de los gases, $\text{cm}^3\text{atm/molK}$.

P_a = presión ambiente, atm.

T = temperatura ambiente, K.

V_m = volumen molar líquido del nitrógeno, $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Los valores de diámetro de poro promedio se calcularon a partir de la ecuación 3.4, asumiendo geometría cilíndrica.

$$dp = \frac{4V_p}{S} \quad (3.4)$$

3.2.4 Análisis de Difracción de Rayos-X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos-X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos-X sobre una muestra. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. El diagrama de difracción de un material es diferente para cada compuesto químico dependiendo del arreglo de sus planos atómicos. Para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se compara con las tarjetas clasificadas del “Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.)”.

La difracción de rayos-X de los catalizadores se tomaron a temperatura ambiente con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ en un difractómetro Bruker Advance D-8. La intensidad de difracción

fue medida en un intervalo de 15 a 100 θ , con número de paso de $2\theta = 0.02^\circ$ cada 8 s por punto. Las estructuras cristalinas fueron refinadas por la técnica de Rietveld.

3.2.5 Refinamiento de estructuras por el método Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que requiere de un modelo inicial para comenzar el trabajo, este modelo es prácticamente ideal de una fase determinada y con la técnica policristalina se investigan características específicas de muestras reales que se apartan de cierta medida de la estructura modelo. La difracción de policristales mediante la técnica de Rietveld, conduce a un nivel de detalle elevado en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtienen en un difractómetro de polvos. Dicha interpretación incluye la identificación cuantitativa de las fases presentes, la medición de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de microdeformaciones y/o tamaño de cristal y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de los lugares asociados a los átomos de las estructuras cristalinas estudiadas (Dinnebier 2001).

Las estructuras cristalinas aquí estudiadas fueron refinadas por la técnica de Rietveld usando los programas DBWS-9411 (R. A. Young 1995) y FULLPROFV3.5d (R.-Carvajal 2014). El perfil de los picos se modeló con función pseudo-Voigt determinando tamaño de cristalito como uno de los parámetros característicos.

3.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica se emplea para caracterizar óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Se llevan a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa de H_2/N_2 y se pueden realizar a distintos intervalos de temperatura. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte.

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) se realizó en un sistema AMI-80 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para ello se trataron 100 mg de

muestra en un reactor de tubo de cuarzo haciéndole pasar una mezcla de 10 % H₂/N₂ con un flujo de 50mL/min. La temperatura fue elevada con una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

3.2.7 Quimisorción de piridina seguida por espectrofotometría FTIR

El método de quimisorción o termodesorción de una molécula modelo ácida o básica, es muy utilizado y reconocido para la cuantificación de sitios ácidos o básicos del tipo Brönsted y Lewis. Es una técnica de espectroscopia de detección de los centros ácidos o básicos localizados en la superficie del soporte del catalizador, y se basa en observar las perturbaciones experimentadas por la molécula de piridina cuando ésta es adsorbida en la superficie del soporte.

En este trabajo para el estudio de adsorción de piridina se utilizó un Espectrofotómetro FTIR marca THERMO-NICOLET modelo PROTEGE 460, con una resolución de 4 cm⁻¹, 50 barridos un detector DTGS, que permite el tratamiento in situ con una mezcla de gases a temperatura hasta 400°C, los espectros se registraron en intervalos de temperatura de 100°C. La cuantificación de los sitios ácidos Brönsted y Lewis se realizó para cada intervalo de temperatura, las bandas características de adsorción de piridina que se utilizaron para la cuantificación de dichos sitios fueron 1635 cm⁻¹ (Brönsted) y 1450 cm⁻¹ (Lewis).

3.2.8 Espectroscopía Fotelectrónica de rayos-X (XPS)

La Espectroscopía Fotelectrónica de rayos-X (XPS), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones, con una energía de ligadura: $E_B = h\nu - E_K - W$ donde $h\nu$ es la energía de los fotones, E_K , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función de trabajo del espectrómetro y E_B , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto hidrógeno y helio.

Para el análisis por espectroscopia fotoeléctrica de rayos-X se empleó un espectrómetro THERMO-VG SCALAB 250, equipado con una fuente de rayos-X Al K α y un analizador de electrones semiesférico. Previo al análisis se llevó a cabo una etapa de desgasificación y posteriormente se realizaron los análisis a los catalizadores reducidos y no reducidos, las energías de ligadura se calibraron con respecto al C 1s (284.4 eV).

3.2.9 Análisis químico por espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX)

La identificación química elemental de una muestra y su cuantificación es fundamental para obtener información en la caracterización de los materiales. La espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX) es la técnica que permite obtener información sobre la composición química elemental utilizando el espectrómetro EDX. Generalmente está unido a un microscopio electrónico de barrido (SEM) y/o en un microscopio electrónico de transmisión. La técnica es muy versátil porque el espectrómetro da resultados en pocos minutos (J. A.-A.-J. C. A.-Chavez 2012).

El instrumento es compacto, estable, robusto y fácil de usar y sus resultados pueden ser interpretados rápidamente. El análisis se basa en la detección de los rayos-X característicos producidos por la interacción espécimen-haz de electrones. La información puede ser recogida en puntos locales muy específicos o en toda la muestra. Por lo tanto, la microscopía electrónica y el análisis EDX, dan información valiosa sobre la morfología y la composición química de la muestra.

Los catalizadores preparados se analizaron químicamente en un espectrómetro EDAX acoplado a un microscopio electrónico de barrido EDX PHILIPS XL30. El instrumento EDAX tiene un detector tipo UTW-Sapphire, una resolución de energía de 0.129 KeV, una inclinación de 0.0 y un despegue de 35.90.

3.2.10 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Esta técnica permite obtener información estructural específica de la muestra, suministrando imágenes en un plano, producto de la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra. Este haz de electrones se manejó a través de lentes electromagnéticos, el cual es proyectado sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra y de esta manera se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones que viajan en el haz. El conjunto de electrones que llegan a atravesar la muestra se proyecta sobre una pantalla fluorescente, o una película fotográfica; formando una imagen visible.

Los catalizadores analizados por esta técnica se prepararon por molienda en un mortero para después suspender el polvo en alcohol isopropílico. La suspensión fue dispersa con ayuda de un equipo de ultrasonido y se agregó una gota de la suspensión en una rejilla Lacey de cobre de 3 mm. Finalmente, se dejó secar la rejilla con una lámpara de luz blanca.

Se utilizó un microscopio JEM-2200FS con voltaje acelerado de 200 kV. El microscopio se encuentra equipado con un cañón de emisión de campo Schottky-Type y ultra alta resolución (UHR).

3.3 Evaluación catalítica en la HDO de fenol

La evaluación catalítica en la reacción de HDO de fenol [C_6H_5OH , Aldrich 99.9%] se llevó a cabo en un reactor por lotes modelo PARR 4842 con capacidad de 250 mL, el cual es presentado en la figura 3-2.

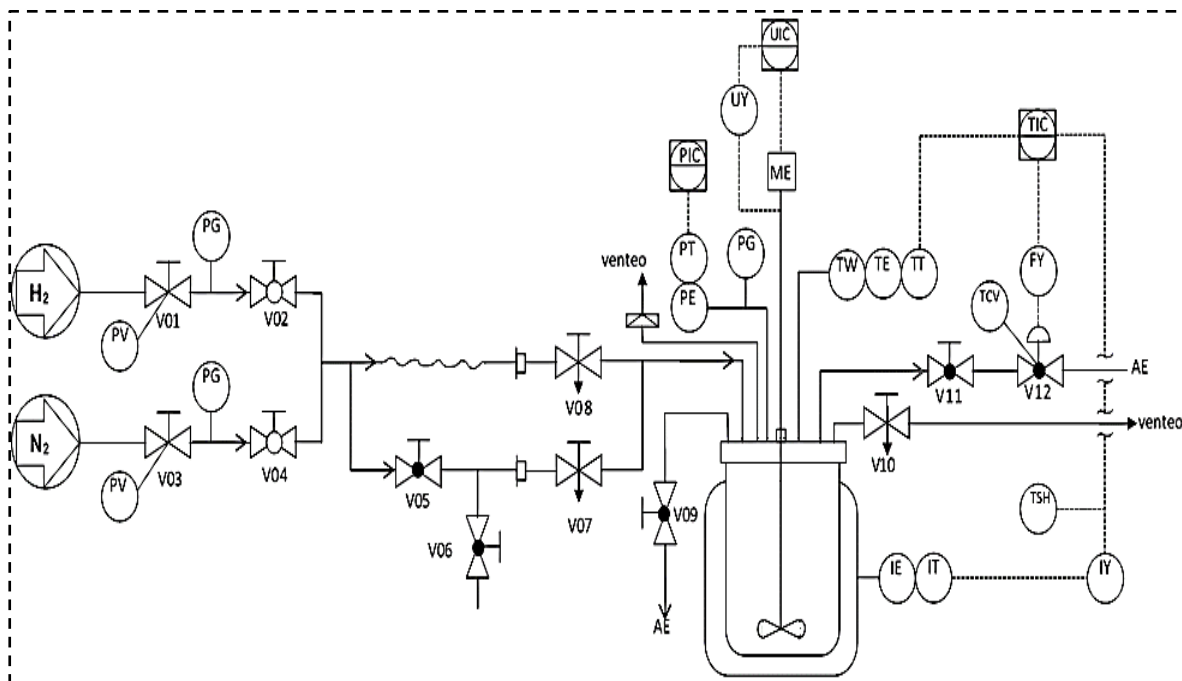


Figura 3-2 Esquema del reactor utilizado para la reacción de HDO de fenol.

El sistema de reacción se encuentra constituido por un termopozo (TW) el cual incluye un termopar tipo K que se encuentra conectado a un controlador indicador de temperatura (TIC). La agitación requerida es suministrada mediante una propela conectada a un motor (ME) y este a un controlador indicador de velocidad (UIC). El control de presión del sistema se realiza mediante un indicador de presión PIC. Finalmente, el calentamiento es proporcionado por una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica (IE).

Los pasos que conforman el ciclo de operación de reacción son los siguientes:

1. Una vez que se ha lavado y secado el vaso de acero inoxidable y el cabezal del reactor (que incluye líneas de las válvulas V07, V08 y V10), está listo para realizar la carga de reactivos. El reactivo limitante (fenol) es disuelto en el solvente

- (dodecano) que se encuentra en el vaso del reactor y posteriormente se adiciona el catalizador activado (reducido).
2. El reactor se sella y se conecta al sistema de líneas a través de las válvulas V7, V8, V09, V10, V11 y la línea de venteo (incluye el disco de ruptura de seguridad de 20 MPa).
 3. Luego de sellar el reactor y cerrar todas las válvulas, se abren las válvulas V04 y V08 para suministrar N₂ hasta alcanzar la presión deseada (5 MPa). Lo anterior con el fin de realizar las pruebas de hermeticidad y asegurar que no existen fugas en el sistema.
 4. Después de asegurar la hermeticidad del sistema, se suministra calentamiento al reactor, indicando la temperatura deseada en el controlador TIC (320°C). Posteriormente se inicia la agitación con 1000 RPM (controlador indicador de velocidad UIC).
 5. Al alcanzar las condiciones necesarias de reacción, se toma la muestra cero. Luego de obtener la muestra, se apaga la agitación y se abre la válvula V10 para retirar el N₂ mediante descarga por cielo.
 6. La válvula V10 se cierra y se abren las válvulas V02 y V08 para suministrar H₂, hasta alcanzar la presión de reacción (800 psi), se inicia de nuevo la agitación (1000 RPM) e inmediatamente se inicia la reacción (HDO de fenol).
 7. El muestreo se realiza de acuerdo con el lapso establecido en la tabla 3-2, utilizando la válvula V06. Como primer paso se limpia la línea con N₂, a través de las válvulas V04, V05 y V06. Después se cierran las válvulas y se abre solo la válvula V07 y posteriormente la V06, para obtener producto de la línea de carga/descarga por tubo buzo.

Tabla 3-2 Tiempo de reacción en las pruebas de HDO de fenol

Muestra	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tiempo (min)	0*	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	180	200

*La muestra 0 es la que se toma una antes de cargar el H₂ al reactor, alcanzando una presión de 5 MPa.

Tabla 3-3 Condiciones de la reacción de HDO de fenol

Solvente	Dodecano
Volumen	100 mL
Reactivo limitante	Fenol (500 ppm)
Temperatura	320°C
Presión	800 psi
Agitación	1000 RPM

Para garantizar que el régimen cinético es el que domina, en la velocidad observada de las pruebas de reacción de HDO de fenol, se realizaron dos procedimientos:

Con el fin de minimizar limitaciones de difusión interna los catalizadores que se utilizaron en la reacción se tamizaron en mallas 80-100 (0.180-0.150 mm).

Respecto a la velocidad de agitación, ésta se mantuvo alrededor de 1000 rpm para minimizar efectos de difusión externa.

El catalizador tamizado (100 mg) se redujo en presencia de H₂ y posteriormente se recuperó en atmosfera inerte (utilizando una cámara de guantes). El catalizador reducido se introdujo en el reactor por lotes conteniendo una solución de fenol en dodecano [C₁₂H₂₆, Aldrich 99.9 %] con una concentración de 500 ppm de oxígeno (2937 ppm de fenol). Se siguió el ciclo de reacción de la figura 3-2, descrita anteriormente. Los cálculos de velocidad de reacción y selectividad se describen en el apéndice A.

El análisis de las muestras obtenidas de la reacción de HDO de fenol, se realizó mediante un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890 A, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 µm. Con este equipo se realizó el análisis cuantitativo determinando la concentración de los productos: benceno, ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano, ciclohexeno y metil-ciclopentano. La conversión total de HDO se calculó a partir de la aparición de productos y se consideró la producción de benceno como la selectividad a la ruta de desoxigenación directa (DDO)

mientras que la producción de ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexeno y ciclohexano representaron la ruta de hidrogenación (HYD).

En los análisis cromatográficos el área bajo los picos es función lineal del número de moles. Esta relación es función del tipo, peso molecular y tamaño de molécula, además por la presencia de otros compuestos. Por lo anterior es necesario calcular coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de los reactivos y productos, a partir de soluciones patrón. Los coeficientes de corrección se muestran en el apéndice B.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores NiO-ZrO₂ que fueron preparados mediante el método de coprecipitación acuosa, se caracterizaron por análisis térmico, análisis textural, Difracción de Rayos-X (DRX), refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, Reducción a Temperatura Programada (TPR), quimisorción de piridina seguida por FTIR, Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS), análisis químico por espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los resultados de dichas caracterizaciones se presentan a continuación:

4.1 Resultados de la caracterización

▪ Análisis Térmico gravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico se llevó a cabo para los siguientes materiales sintetizados: ZrO₂, 3NiOZ (3.0 % peso NiO), 6NiOZ (6.0 % peso NiO), 9.5NiOZ (9.5 % peso NiO) y 12.7NiOZ (12.7 % peso NiO).

Los perfiles del Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA) del ZrO₂, se muestra en la figura 4-1 y 4-2 respectivamente.

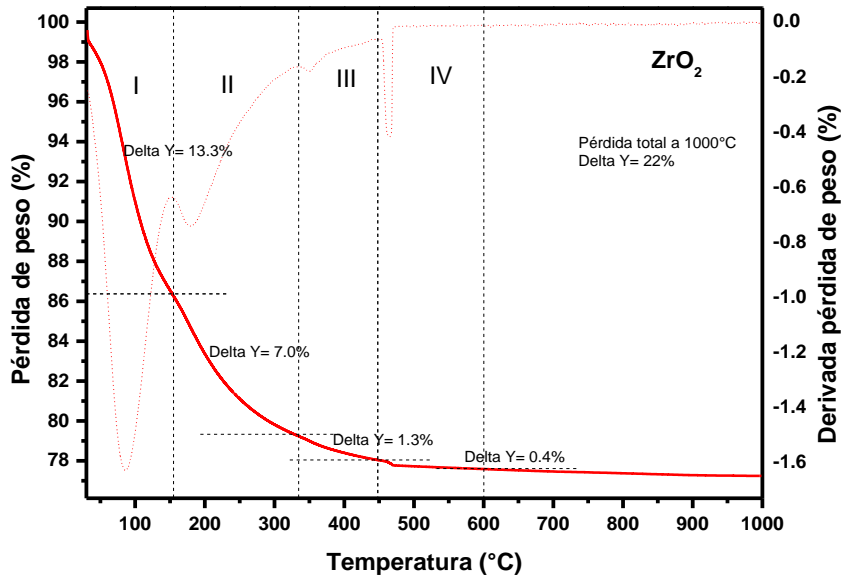


Figura 4-1 Perfiles que corresponde al análisis TGA del óxido de circonio.

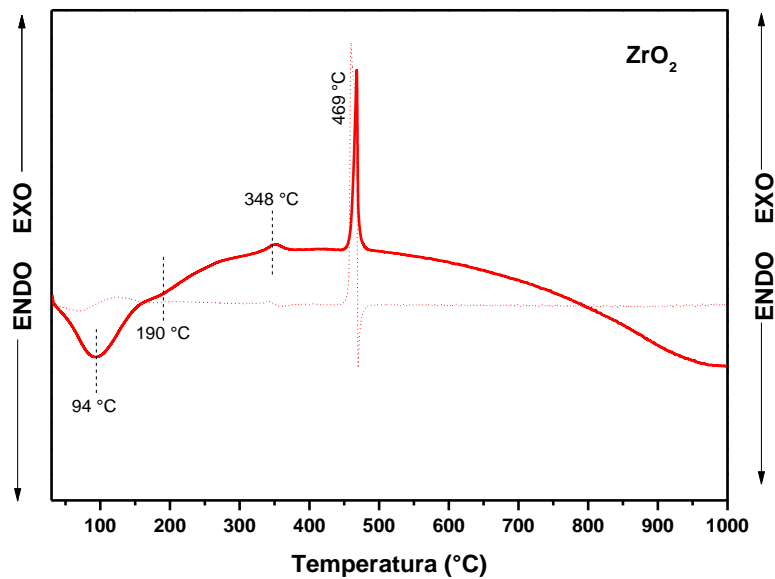


Figura 4-2 Perfiles que corresponden al análisis DTA del óxido de circonio.

Estas curvas mostraron un proceso de descomposición experimental, pérdida de peso (TGA) asociada a un cambio de energía (DTA) el cual es endotérmico (ENDO) ó exotérmico (EXO), en cuatro posibles eventos:

- I. El primer evento de pérdida de peso (13.0 % peso) que se encuentra entre 25 y 150 °C de la curva TGA, es asociada en primera estancia a un cambio de energía con un pico endotérmico centrado en 94 °C del perfil DTA. Esto es asociado a la eliminación de agua fisisorbida en sólido.

- II. El segundo evento que se observa en el análisis TGA entre 155 y 320 °C, con una pérdida de peso de 7.0 % y un segundo perfil endotérmico DTA, se atribuye a la etapa de deshidroxilación del material en su proceso de cristalización.

- III. Posteriormente el tercer evento de pérdida de peso (1.3 % peso) ubicado entre 330-450 °C curva TGA, se asocia a un cambio exotérmico centrado en 348 °C curva DTA. Asociado a la transición de sólido amorfo a sólido microcristalino (sección 1.2.3).

- IV. Finalmente, el cuarto evento del análisis TGA con una pérdida de peso de 0.4 %, es asociada a un cambio exotérmico centrado en 469 °C de los perfiles TGA, lo anterior se atribuye a una transformación de fases tetragonal metaestable y/o monoclinica (E. S. Elshazly 2012).

El óxido de ZrO_2 presento un 22 % de pérdida de peso en su proceso de descomposición térmica. En la literatura se reportó que el ZrO_2 tuvo una pérdida de peso del 20 % y la temperatura de cristalización del óxido fue de 447 °C independientemente de las variables del proceso (E.N.S. Muccillo 1995).

El análisis térmico se utilizó para analizar la serie de materiales NiO- ZrO_2 , como referencia se describirá la muestra 3NiOZ. Al igual que el ZrO_2 , la muestra 3NiOZ presentó una pérdida total de peso de 22 % y se observaron tres eventos de pérdida de peso (figura 4-3):

- I. El primero, comprendido entre los 22 y 155 °C presenta una pérdida de 13.0% peso, que coincide con un pico endotérmico centrado a 89 °C en el análisis DTA (Figura 4-4). Esto se atribuye a la eliminación de agua del sólido.
- II. El segundo evento, que se observa entre los 155 y 320 °C, con una pérdida de peso de 6.8%, se atribuye a la etapa de deshidroxilación del material en su proceso de cristalización.
- III. Finalmente, el tercer y último evento que se presenta aparece un pico exotérmico que se centra en 528 °C del perfil DTA, correspondiente a la etapa de cristalización del óxido de zirconio, dicha temperatura de cristalización del material fue mayor que la del ZrO_2 (469 °C). En este evento se observa una pérdida de peso de 1.9 % en el análisis TGA. A partir de los 700 °C el material se encuentra completamente estabilizado y no muestra ningún cambio hasta los 1000 °C (E. S. Elshazly 2012).

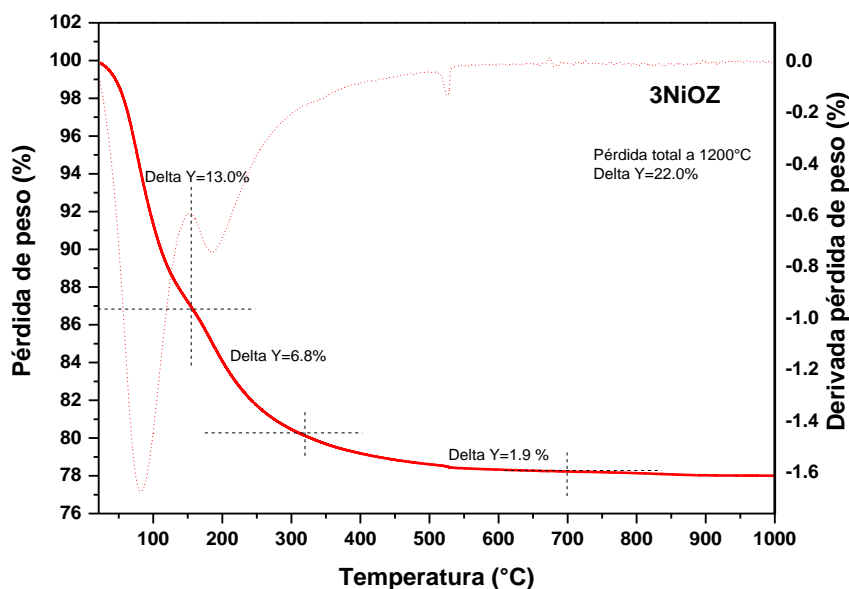


Figura 4-3 Perfiles TGA de la muestra 3NiOZ.

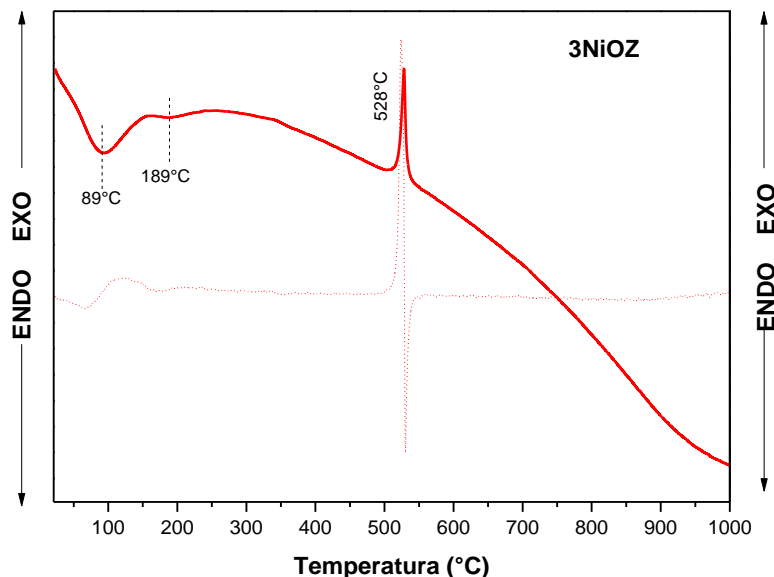


Figura 4-4 Perfiles DTA de la muestra 3NiOZ.

Al comparar los perfiles del Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) de las muestras se concluyó que no existe diferencia de pérdida de peso de los materiales, el cual fue ~22 % peso para todas las muestras. Sin embargo, el Análisis Térmico Diferencial (DTA) mostró diferencia en la temperatura de cristalización del material.

Los perfiles térmicos del análisis DTA de la serie de materiales sintetizados, se compararon en la figura 4-5. Como ya se mencionó se pudo notar un primer evento endotérmico centrado en 93 °C que se debe a la eliminación del agua fisisorbida en el sólido, el segundo evento endotérmico centrado en 192 °C se atribuye a la eliminación de los grupos hidroxilo del interior del volumen del material. Inmediatamente después de la deshidroxilación del material se observó un evento exotérmico, asociado a la cristalización de una fase del ZrO_2 . La temperatura asociada a la cristalización del ZrO_2 fue 469 °C, al incrementar el % peso de NiO hasta 12.7 % la temperatura se desplazó a 634 °C. Lo anterior indicó que la concentración de NiO retrasa la cristalización de la estructura del ZrO_2 y que puede estar asociado al incremento en el tamaño del cristal.

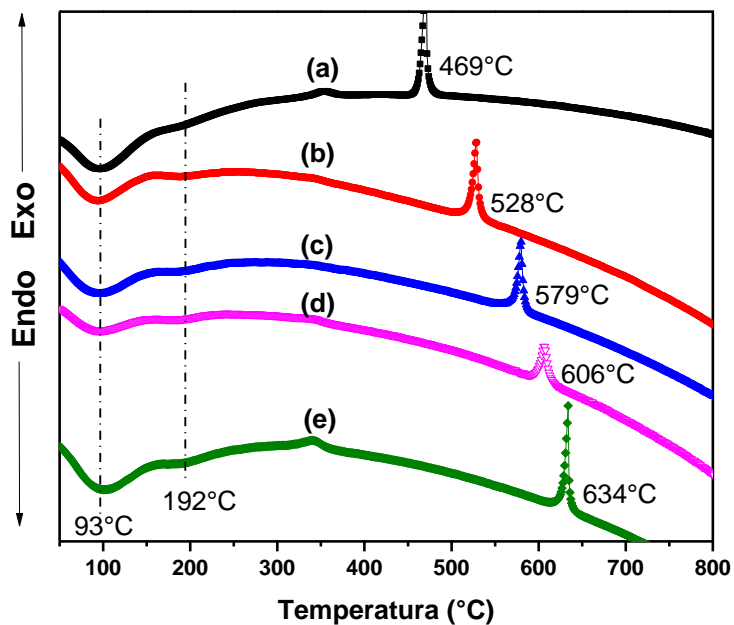


Figura 4-5 Análisis termodiferencial (DTA) de la serie de materiales sintetizados:
(a) ZrO_2 , (b) $3NiOZ$, (c) $6NiOZ$, (d) $9.5NiOZ$, (e) $12.7NiOZ$.

El análisis térmico mediante TGA y DTA permitió determinar las temperaturas de calcinación adecuadas para la serie de catalizadores NiO-ZrO₂. Por consiguiente, se definieron valores de 500, 550, 600, 650 y 650 °C para las muestras ZrO₂, 3NiOZ, 6NiOZ, 9.5NiOZ y 12.7NiOZ, respectivamente.

▪ **Análisis textural**

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para los catalizadores calcinados a distintas temperaturas se presentan en la figura 4-6.

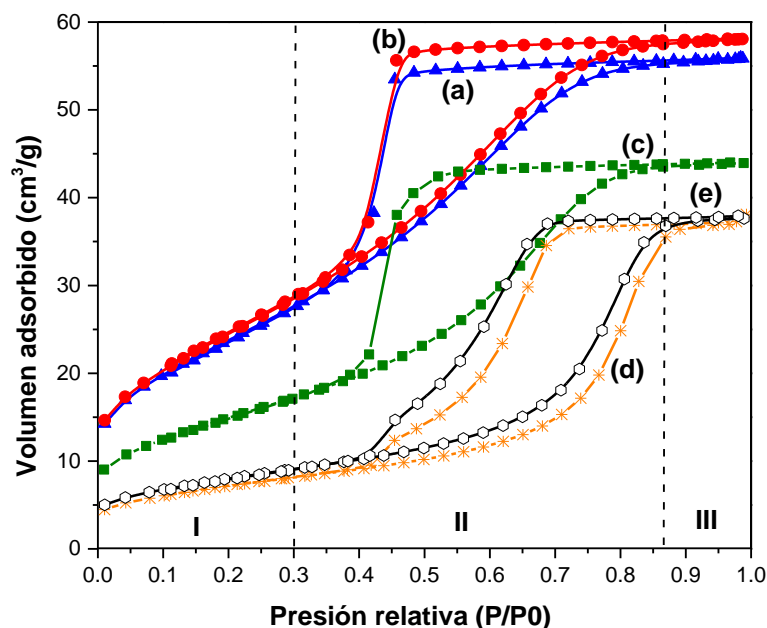


Figura 4-6 Isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores sintetizados: (a) ZrO_2 , (b) $3NiOZ$, (c) $6NiOZ$, (d) $9.5NiOZ$ y (e) $12.7NiOZ$.

Como puede observarse en la figura anterior, los catalizadores preparados presentan la misma forma de isoterma, correspondiente al tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer Deming Deming y Teller), este tipo de isoterma es característico de materiales mesoporosos (región II) (2-50 nm). También se observa una adsorción limitada a presiones relativas (P/P_0) altas (región III). En la región II se aprecia un escalón definido entre 0.3 y 0.4 valores de presión relativa, atribuido a la condensación capilar de N_2 dentro de los mesoporos. El volumen adsorbido en la región I disminuye a medida que incrementamos la cantidad de níquel, que puede ser atribuido a la pérdida del área microporosa debido al incremento en el tamaño de cristal.

Además, en la figura 4-6 se observa que las muestras poseen una histéresis tipo H2 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con poros en forma de cuello de botella, donde la abertura del poro es más estrecha que el cuerpo del mismo (poros en forma de tintero).

Respecto a la distribución de tamaños de poro, estimados a través del análisis numérico de los datos de adsorción con el método (BJH), se puede apreciar en la figura 4-7 un sistema poroso distinto, inducido por el contenido de NiO. Para las muestras ZrO₂, 3NiOZ y 6NiOZ se puede apreciar que la distribución de tamaño de poro es homogénea unimodal. El perfil de distribución muestra que los catalizadores con un contenido \leq al 6.0 % peso de NiO tuvieron un dominio de tamaño de poro de 20 a 40 Å, con máximos en 35 Å para los catalizadores ZrO₂ y 3NiOZ. El catalizador 6NiOZ presentó un máximo en 32 Å.

Por otro lado, los catalizadores 9.5NiOZ y 12.7NiOZ, presentaron una distribución de diámetro de poro distinta a la anterior, con un dominio de tamaño de poro de 26 a 80 Å. El catalizador 9.5NiOZ tuvo una distribución de diámetro de poro centrada en 48 Å y el catalizador 12.7NiOZ en 53 Å. Este cambio en la distribución del diámetro promedio de poro puede estar relacionado con las fases presentes en los catalizadores, así como por los diferentes tamaños de cristalitos.

En la tabla 4-1 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados mediante el método de coprecipitación acuosa, los cuales fueron calcinados a distintas temperaturas. Como se aprecia el ZrO₂ presentó un área superficial de 87 m²/g y un volumen de poro de 0.086 cm³/g. Al comparar con la literatura los valores se encuentran en el mismo dominio, Escalona y *col.* (N. Escalona 2010) reportaron un área superficial de 90 m²/g y un volumen de poro de 0.1 cm³/g.

Al incorporar 3.0 % peso de NiO al ZrO₂ utilizando el método de coprecipitación acuosa el área superficial se conserva y al comparar con la literatura el área obtenida fue 1.4 veces mayor, atribuyendo dicho incremento al método de síntesis utilizado (T. Wang 2014) (Y. Bie 2016). Sin embargo, luego del 6.0 % peso de NiO el área superficial tiende a disminuir, lo cual puede asociarse con las fases presentes, el tamaño de cristal y la segregación de la fase NiO.

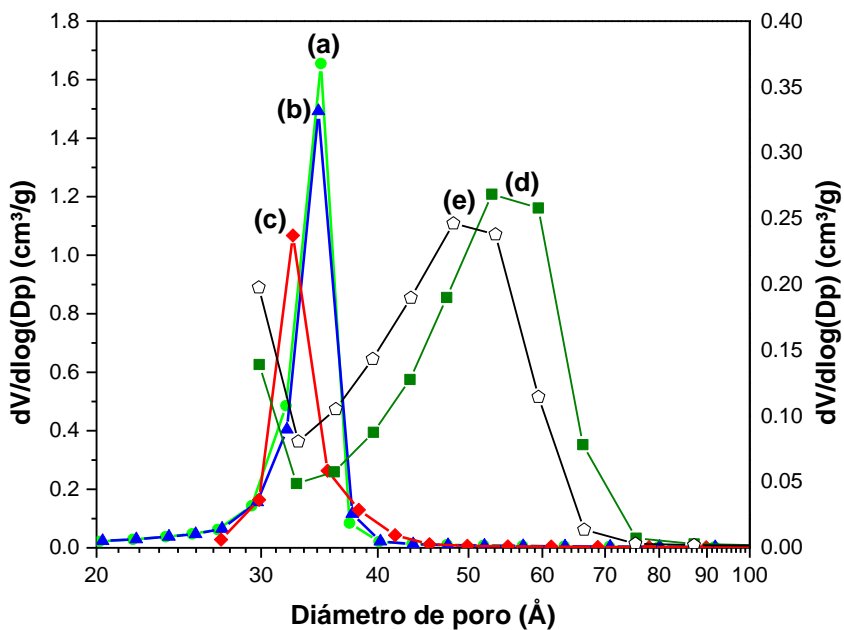


Figura 4-7 Distribución del diámetro promedio de poro de los catalizadores: (a) ZrO₂, (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.

Tabla 4-1 Análisis textural de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
ZrO ₂	500	87	0.086	35
3NiOZ	550	90	0.090	35
6NiOZ	600	55	0.068	32
9.5NiOZ	650	26	0.057	48
12.7NiOZ	650	29	0.058	53

▪ **Difracción de Rayos-X (DRX)**

La conformación de las fases cristalinas de los catalizadores NiO-ZrO₂ sintetizados, se caracterizaron mediante DRX.

En la figura 4-8 se presentan los difractogramas del catalizador 6NiOZ calcinado a 400 y 600 °C. La primera temperatura de calcinación (400°C) fue menor a la indicada por el análisis DTA. Las reflexiones del catalizador calcinado a 400°C muestran dos picos amplios uno entre 25 y 40° y el otro entre 40 y 65°, sugiriendo que el material no es amorfo y que comienza a ser microcristalino, pero aún no tiene una fase cristalina definida. Cuando el catalizador se calcinó a la temperatura señalada por el análisis termodiferencial (600°C) mostró reflexiones correspondientes a la fase cúbica del ZrO₂, con índices de Miller (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) dichos picos de difracción se encontraron en $2\theta=30.3, 35.14, 50.48$ y 60.2 , de acuerdo con la tarjeta JCPDS-27-0997 (K. Narasimharao 2015).

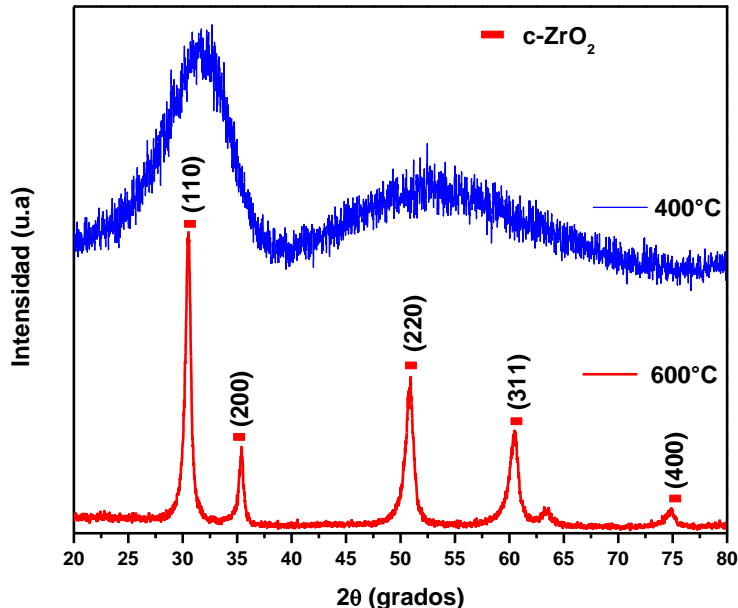


Figura 4-8 Patrones de difracción de rayos-X del catalizador 6NiOZ.

Por otra parte, el patrón de difracción correspondiente al ZrO_2 se presenta en la figura 4-9. Es posible asignar reflexiones en $2\theta = 24.2, 28.2, 31.4, 34.3$, correspondientes a la fase monoclinica (JCPDS-37-1484), y en $2\theta = 30.2, 35.2, 50, 60.2$ correspondientes a la fase tetragonal de acuerdo con la tarjeta JCPDS-80-0965. Estos patrones de difracción corresponden a una mezcla de fases cristalinas monoclinica y tetragonal. Con relación a lo anterior, Yashima y *col.* (M. Yashima 1996) reportaron que a temperaturas menores de $1123^\circ C$ la fase más estable es la monoclinica, aunque otros trabajos (D. Duprez 1999) también han reportado la presencia de una mezcla de fases a temperaturas de hasta $600^\circ C$, como se puede observar en este trabajo. Una diferencia clave entre la fase m- ZrO_2 y t- ZrO_2 radica que en la fase m- ZrO_2 el Zr^{4+} está rodeado por 7 aniones de oxígeno (figura 4-10) y en la fase tetragonal por 8 aniones de oxígeno.

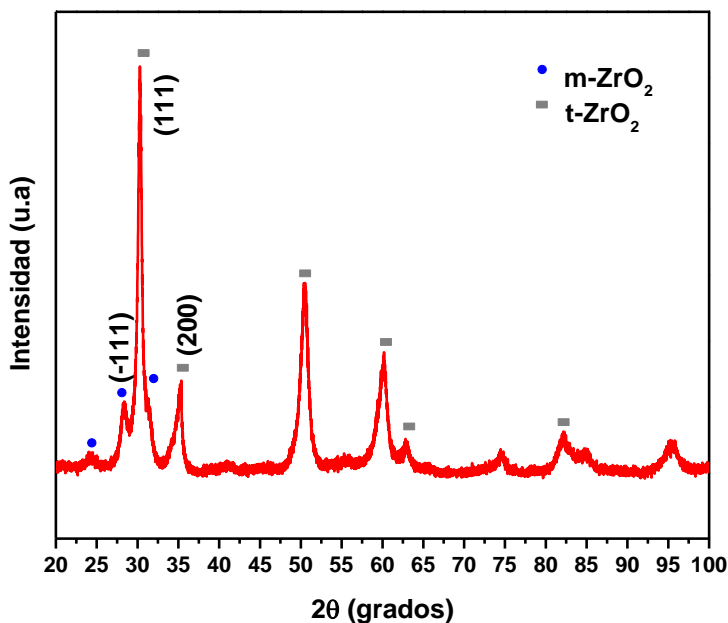


Figura 4-9 Patrones de difracción de rayos-X del ZrO_2 .

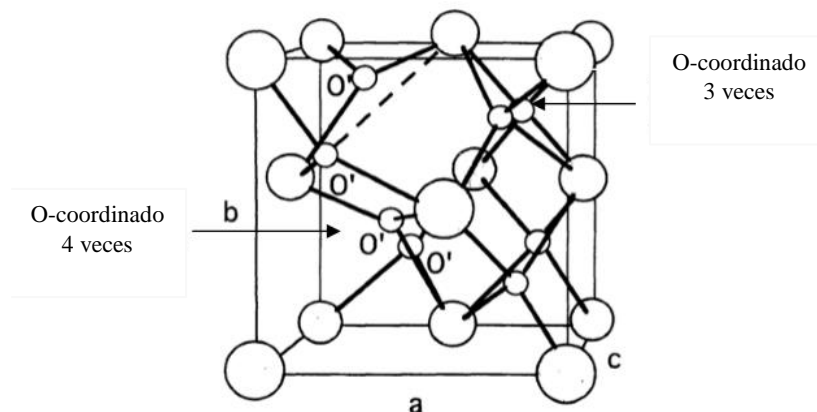


Figura 4-10 Estructura cristalina monoclinica. Los pequeños círculos representan los átomos de oxígeno O^{2-} ; Los círculos grandes representan los átomos de Zr^{4+} . a, b y c indican los ejes de la línea cristalina.

Los patrones de difracción de rayos-X de la serie de los catalizadores NiO-ZrO₂, calcinados a las temperaturas indicadas por el análisis (DTA) se muestran en la figura 4-11. Los resultados señalan que la adición de NiO al ZrO₂ usando la técnica de coprecipitación acuosa, da como resultado una composición monofásica. De acuerdo con la tarjeta JCPDS-27-0997 las reflexiones en $2\theta = 30.3^\circ$, 35.14° , 50.48° y 60.2° revelan la presencia de planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente, que corresponden a la estructura cúbica del ZrO₂ (K. Narasimharao 2015). La estructura cúbica predomina en los sólidos, indicando que la incorporación óxido de níquel estabiliza la fase cúbica del ZrO₂, similar a la zirconia estabilizada con CaO o Y₂O₃ (M. K. Dongare 2004). El mecanismo de estabilización de la estructura cúbica se representa en la figura 4-12.

Los cationes de óxidos que estabilizan la estructura cúbica del ZrO₂ son de valencia más baja que Zr^{4+} . Para mantener la neutralidad de carga, deben formarse cationes intersticiales o vacantes aniónicas.

En la figura 4.11 se puede observar que los catalizadores que tuvieron composiciones $> 6.0\%$ peso de NiO (9.5NiOZ y 12.7NiOZ) muestran reflexiones de NiO ($2\theta = 37.3, 43.4$) e indican su presencia como segunda fase (M. S.-Niasari 2009). Los patrones del análisis de DRX indican que la zirconia cúbica térmicamente estable, se debe a la sustitución catiónica del Zr^{4+} por Ni^{2+} .

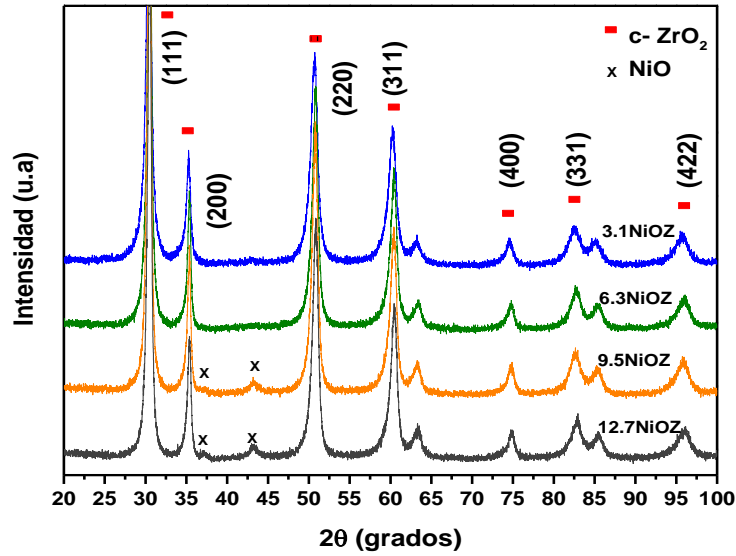


Figura 4-11 Patrones de difracción de rayos-X de los diferentes catalizadores sintetizados.

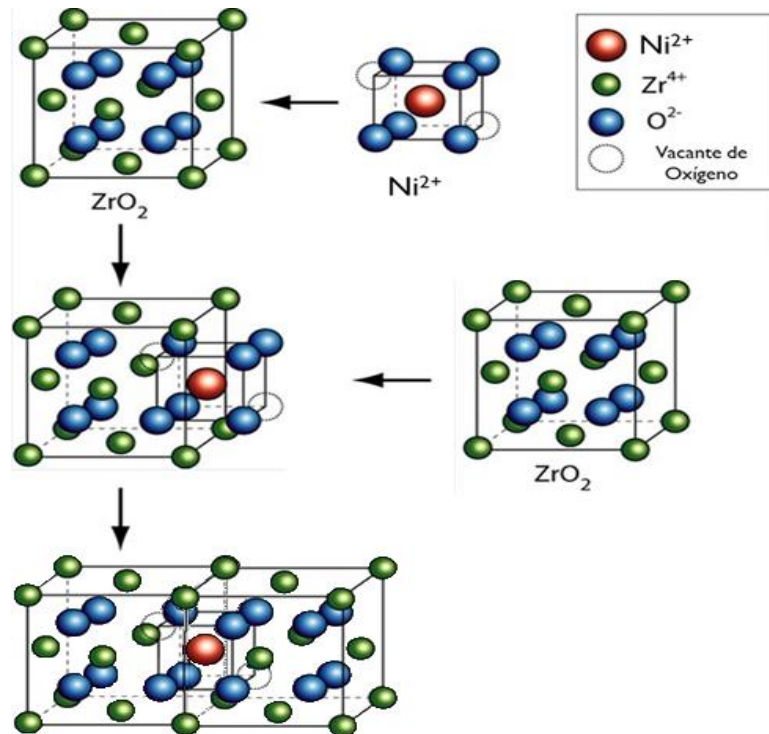


Figura 4-12 Ilustración esquemática de la estabilización de la fase cúbica del ZrO₂ y las vacantes de oxígeno.

▪ **Refinamiento de estructuras por el método de Rietveld**

Un análisis estructural más detallado de los materiales sintetizados se realizó mediante el refinamiento de las estructuras por el método de Rietveld. En este análisis se utilizaron para las diferentes fases estructurales detectadas los correspondientes grupos espaciales. La fase monoclinica, se modeló con el grupo espacial $P2_1/c$ y las posiciones atómicas que se presentan en la tabla 4-2. La fase tetragonal fue modelada con la simetría descrita por el grupo espacial $P42/nmc$ y las posiciones atómicas que se muestran en las Tabla 4-3. La fase cúbica fue modelada con la simetría descrita por el grupo espacial $Fm3m$ y las posiciones atómicas que se muestran en las Tabla 4-4.

Tabla 4-2 Posiciones atómicas de la zirconia monoclinica (Grupo espacial $P2_1/c$)

Átomo	Sitio	x	y	z
Zr	-	0.28	0.04	0.21
O (1)	-	0.07	0.33	0.34
O (2)	-	0.45	0.76	0.48

Tabla 4-3 Posiciones atómicas de la zirconia tetragonal (Grupo espacial $P42/nmc$)

Átomo	Sitio	x	y	z
Zr	2a	0.75	0.25	0.75
O	4d	0.25	0.25	0.44

Tabla 4-4 Coordenadas atómicas de la zirconia cúbica (Grupo espacial $Fm-3m$)

Átomo	Sitio	x	y	z
Zr	8a	0.0	0.0	0.0
O	8c	0.25	0.25	0.25

Tabla 4-5 Posiciones atómicas del NiO cúbico (Grupo espacial $Fm-3m$)

Átomo	Sitio	x	y	z
Ni	-	0.0	0.0	0.0
O	-	0.50	0.50	0.50

Las composiciones de las fases presentes y los parámetros de red se muestran en las tablas 4-6 y 4-7 respectivamente.

Este análisis de los catalizadores indica que existe una mezcla de fases cristalinas que presentan la misma simetría en la celda unitaria, con similares parámetros de red, pero con diferente posición atómica del oxígeno y diferente longitud de enlace Zr-O, ver tablas 4-2 a 4-6. Las celdas unitarias fueron utilizadas en el modelo del patrón de DRX para el refinamiento de las estructuras cristalinas experimentales con el método de Rietveld.

Como una primera aproximación se modeló la estructura del ZrO_2 . Para lograr el ajuste con los puntos experimentales del espectro DRX se sugirió que existe más de una fase del ZrO_2 . Por lo tanto, el patrón experimental de rayos-X se analizó con dos diferentes modelos, los cuales consistieron en dos fases cristalinas del ZrO_2 . El mejor ajuste del patrón experimental de DRX se obtuvo con un modelo compuesto de una fase monoclinica y de una fase tetragonal del ZrO_2 .

El refinamiento de las fases cristalinas presentes en el ZrO_2 indicó una concentración de 40 % peso de la fase monoclinica (m- ZrO_2) y 60% peso de la fase tetragonal (t- ZrO_2). El tamaño de cristalito correspondiente fue 10 y 16 nm respectivamente. El parámetro de red *c* fue similar en ambas fases, existiendo diferencia en el parámetro de red *a* y *b* (tabla 4-7).

El refinamiento del patrón de DRX del catalizador 3NiOZ indicó la existencia de dos fases presentes en el material, las cuales corresponden a la fase t- ZrO_2 y c- ZrO_2 , con una composición de 67.8 y 32.2 % peso respectivamente. Esto coincide con estudios previos donde obtienen similares concentraciones de ambas fases para estabilizar la fase cúbica del ZrO_2 en el trabajo de Wang y *col.* (D. Wang 1999).

A diferencia de los demás catalizadores, los puntos experimentales del espectro de DRX del catalizador 6NiOZ se ajustó a un modelo con una sola fase cristalina, correspondiente a la fase cúbica con una composición del 100 % peso y un tamaño de cristal de 17.1 nm.

Tabla 4-6 Composición de las fases del ZrO₂ y tamaño de cristal en los catalizadores preparados.

Catalizador	Temperatura de calcineración (°C)	Composición (% peso) / tamaño de cristal (nm)			
		m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	c-ZrO ₂	NiO
ZrO ₂	500	39.1 / (9.9)	60.9 / (16.1)	0.0/0.0	0.0/0.0
3NiOZ	550	0.0 / 0.0	67.8 / (13.9)	32.2 / (13.9)	0.0/0.0
6NiOZ	600	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0	100.0 / (17.1)	0.0/0.0
9.5NiOZ	650	0.0/0.0	0.0/0.0	98.1 / (15.6)	1.9 / (5.3)
12.7NiOZ	650	0.0/0.0	0.0/0.0	96.2 / (17.2)	3.8 / (9.6)

Tabla 4-7 Parámetros de red de las fases del ZrO₂ en los catalizadores NiO-ZrO₂ mediante el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

Catalizador	m-ZrO ₂			t-ZrO ₂		c-ZrO ₂	NiO
	a	b	c	a=b	c	a=b=c	a=b=c
ZrO ₂	5.1627	5.1828	5.3232	3.6043	5.1664	-	-
3NiOZ	-	-	-	3.5995	5.1002	5.0861	-
6NiOZ	-	-	-	-	-	5.0839	-
9.5NiOZ	-	-	-	-	-	5.0865	4.1844
12.7NiOZ	-	-	-	-	-	5.0957	4.2019

En la figura 4-13 se presenta la variación de los parámetros de red de la fase cúbica del ZrO_2 en función del % mol de NiO de los catalizadores sintetizados. Se observó una disminución lineal en la variación del parámetro de red hasta un contenido óptimo de 13 % mol de NiO, que contiene el catalizador 6NiOZ, luego de alcanzar la concentración óptima se observó un aumento en el parámetro de red. Lo anterior indicó que el níquel entra en la red del ZrO_2 por sustitución catiónica. El Ni^{2+} de menor tamaño de radio iónico el cual es 0.78 Å reemplaza al Zr^{4+} con un radio iónico de 0.87 Å y por lo tanto se espera una reducción en el parámetro de red. Sin embargo, el grado de disminución es menor cuando todo el Ni^{2+} ocupa una posición en la red de la estructura. Este comportamiento es similar al informado para la sustitución de Cu^{2+} en Zr^{4+} (M. K. Dongare 2004). Por lo tanto, se sugiere que parte del Ni^{2+} entra en la red del ZrO_2 de forma intersticial.

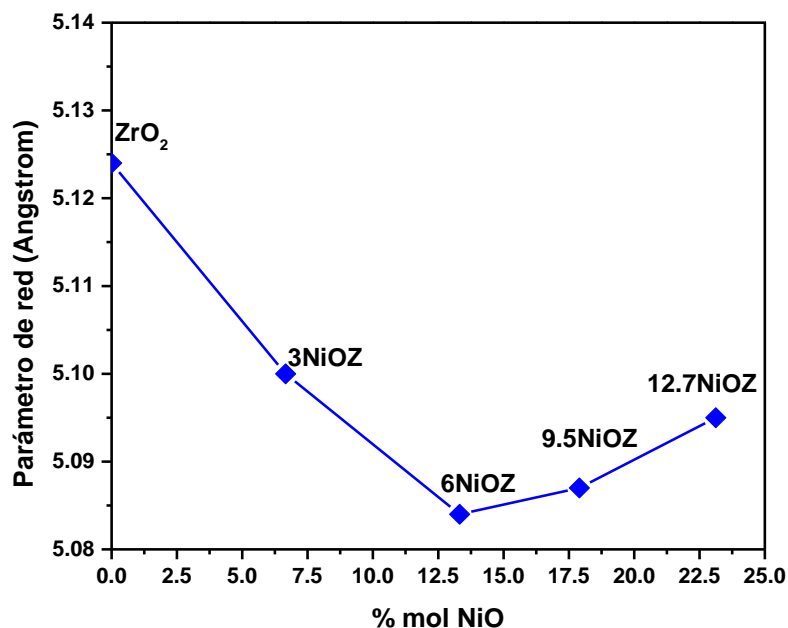


Figura 4-13 Variación de los parámetros de red en función del % mol de NiO.

▪ **Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

La caracterización mediante esta técnica permitió inferir el tipo de especie NiO con diferentes tamaños de partículas y su interacción con el soporte. Para ello se partió de una referencia de NiO. El perfil de TPR del NiO puro, mostró un solo pico de reducción centrado en 418 °C, indicando una reducción de Ni²⁺ a Ni⁰.

El perfil del análisis del ZrO₂ se puede apreciar en la figura 4-14. Los perfiles de TPR de la serie de catalizadores NiO-ZrO₂ se muestran en las figuras 4-14 y 4-15. Dos picos, α y β , se pueden distinguir en los perfiles de reducción. El área del pico α incrementa conforme se aumenta el contenido de Ni y el área del pico β alcanza un área máxima en el catalizador 6NiOZ. De acuerdo con lo determinado por Huang (T.-J. Huang 1996), lo anterior implica que la cantidad de especies de óxido de níquel del pico β está limitada por un fenómeno de saturación que se produce a 6.3 % peso de NiO.

En la figura 4-14 se pudo apreciar que el catalizador 3NiOZ muestra dos picos de reducción en el intervalo de temperaturas de 450-600 °C y 650-900 °C y como se mencionó anteriormente se sugieren dos especies distintas de NiO en el ZrO₂.

De acuerdo con Dangore (M. K. Dongare 2004), el pico de reducción del catalizador 3NiOZ que se encuentra centrado en 563 °C puede ser atribuido al NiO altamente disperso en la superficie del ZrO₂ y el pico de reducción centrado en 790 °C puede ser asociado al Ni²⁺ en la red de la estructura, requiriendo una temperatura más alta para la reducción. A medida que se incrementa el contenido de NiO en los catalizadores, la intensidad del pico α incrementa y el catalizador 12.7NiOZ presentó la intensidad máxima. Por otro lado, el pico de reducción a mayor temperatura presentó un máximo con el catalizador 6NiOZ, indicando la saturación de la especie Ni²⁺ en la red de la estructura del ZrO₂. Un pico pronunciado en el rango de temperaturas de 300-600 °C y un pequeño hombro en el rango de 650-850 °C para los catalizadores 9.5NiOZ y 12.7NiOZ sugiere una cantidad máxima de Ni²⁺ en la estructura del ZrO₂ y NiO altamente disperso sobre superficie del catalizador.

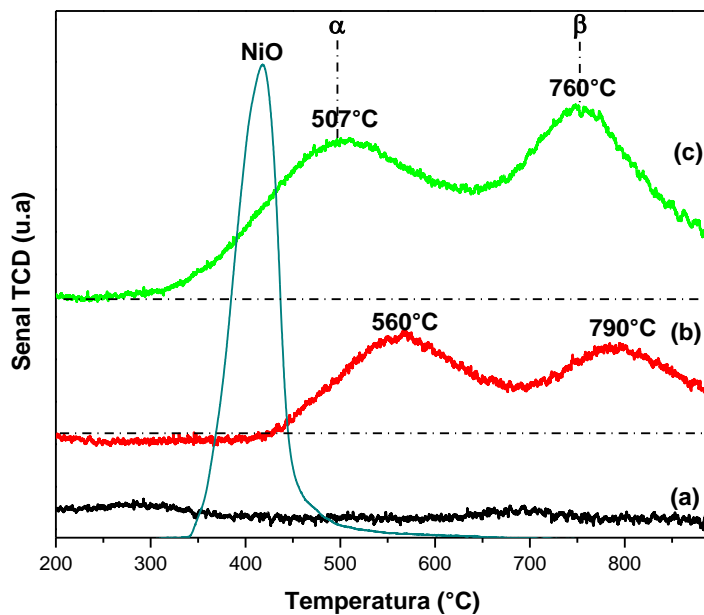


Figura 4-14 Perfiles de TPR de los catalizadores (a) ZrO_2 , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ.

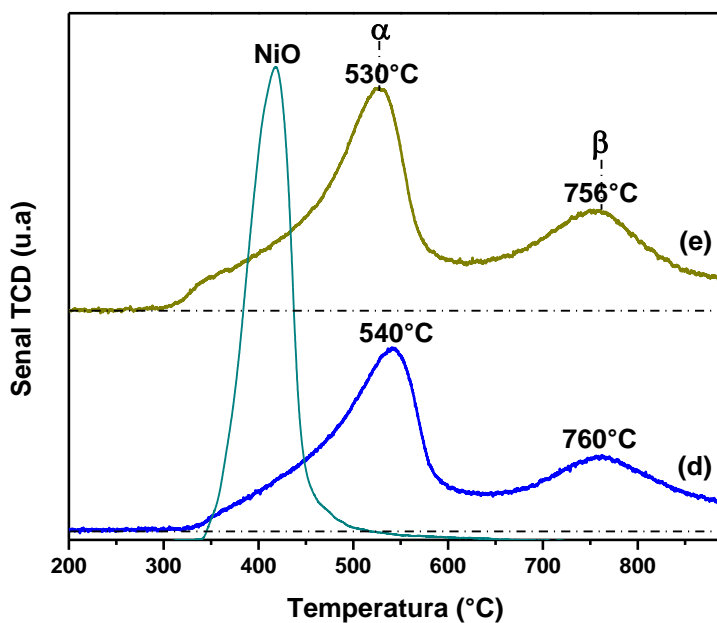


Figura 4-15 Perfiles de TPR de los catalizadores (d) 9.5NiOZ, (e) 12.7NiOZ.

Furukawa y col. (S.-n. Furukawa 2001) sintetizaron catalizadores NiO-CeO₂-ZrO₂ por el método denominado glicotérmico y los resultados del TPR mostraron dos temperaturas de reducción que fueron correlacionadas con dos tipos de NiO, con diferentes tamaños de partícula y su interacción con el soporte. Para poder correlacionar la interacción de las partículas metálicas con el soporte, en la tabla 4-9, se presentan las temperaturas de reducción para los picos α y β .

Tabla 4-8 Rangos de las temperaturas de reducción del análisis TPR

Catalizador	Posición del pico (°C)	
	α	β
0.0NiOZ	-	-
3.1NiOZ	420-680	690-900
6.3NiOZ	310-630	650-850
9.5NiOZ	330-630	650-850
12.7NiOZ	300-600	650-850

Es notorio un desplazamiento de la banda de NiO superficial (pico α) hacia temperaturas menores. Este desplazamiento puede ser explicado por el efecto de tamaño de partícula, dado que partículas de NiO de menor tamaño pueden ser reducidas a mayores temperaturas por interactuar fuertemente con el soporte y partículas de mayor tamaño requieren menores temperaturas para ser reducidas, debido a una débil interacción metal-soporte. Lo anterior se pudo relacionar con el tamaño de partícula de NiO de los catalizadores 9.5NiOZ y 12.7 NiOZ, que fue de 5.3 y 9.6 nm respectivamente. A mayor tamaño de partícula menor temperatura de reducción.

▪ **Quimisorción de piridina seguida por espectrofotometría FT-IR**

Se determinó la naturaleza de los sitios ácidos a partir de la asignación de las bandas de piridina en el espectro infrarrojo.

En la figura 4-16 se presentan los espectros FT-IR del ZrO_2 y del catalizador 3NiOZ, registrados después de evacuar la piridina a $200^\circ C$. Para el ZrO_2 se observan bandas de vibración de la piridina a 1450 y 1602 cm^{-1} correspondientes a la interacción de la piridina con sitios ácidos Lewis, así como bandas de vibración a 1635 y 1540 cm^{-1} atribuidas a la interacción de la piridina con sitios ácidos de naturaleza Brönsted (H.-K. Rhee 1997) (F.-S. Xiao 2014) (A. Venugopal 2016). En el catalizador 3NiOZ el espectro presentó una disminución en la intensidad de las bandas, lo cual indica una disminución en la densidad y fuerza de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador, la acidez total en el catalizador disminuye. A medida que se incrementa la cantidad de NiO en los catalizadores (6NiOZ y 9.5NiOZ) se observa una banda de vibración intensa en 1540 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de acidez tipo Brönsted, ver figura 4-17.

En la figura 4-18 se presenta una comparación de los espectros de adsorción de piridina de los catalizadores sintetizados. Se pudo observar que cuando la concentración de NiO fue de 12.7 % peso (12.7NiOZ) no se observó ninguna banda de vibración característica de la naturaleza de los sitios ácidos en el espectro FT-IR, dado que esta muestra no retiene prácticamente piridina después de su evacuación a $200^\circ C$. Lo anterior indica que no existe acidez en el catalizador.

Noronha y *col.* (P. M.-N. F. B. Noronha 2015), asignan las bandas IR localizadas en 1442 , 1482 y 1602 cm^{-1} a la piridina adsorbida sobre cationes insaturados Zr^{4+} . El incremento de NiO en los catalizadores provoca la saturación de Ni^{2+} en la estructura y que se encuentre altamente disperso en la superficie del catalizador. Lo anterior podría explicar la disminución de la intensidad de la banda de vibración a 1602 cm^{-1} .

En la literatura existe una controversia entre la relación de la estructura ZrO_2 y la acidez. Se habla sobre una mayor cantidad de sitios ácidos para la fase monoclinica del ZrO_2 al compararla con la fase tetragonal (K. Tao 2002). Noronha y *col.* (C. A.-N. F. B. Noronha 2017) demostraron que la acidez en la m- ZrO_2 era menor que en la t- ZrO_2 .

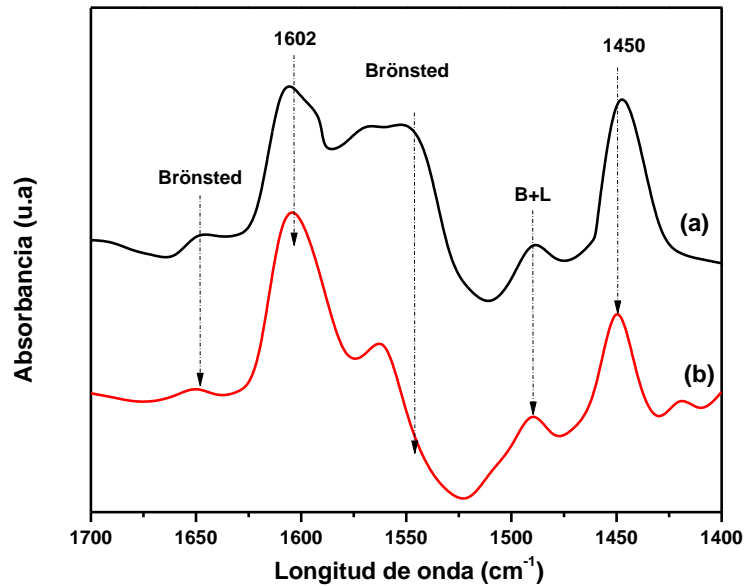


Figura 4-16 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR (a) ZrO₂, (b) 3NiOZ.

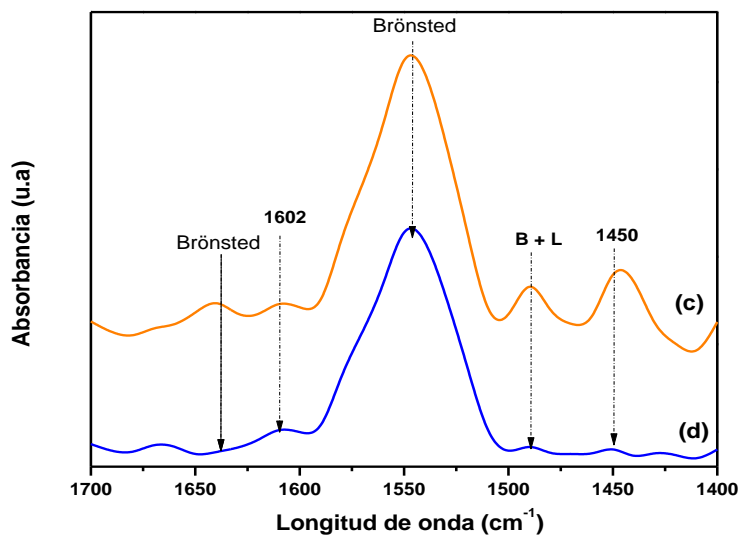


Figura 4-17 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ.

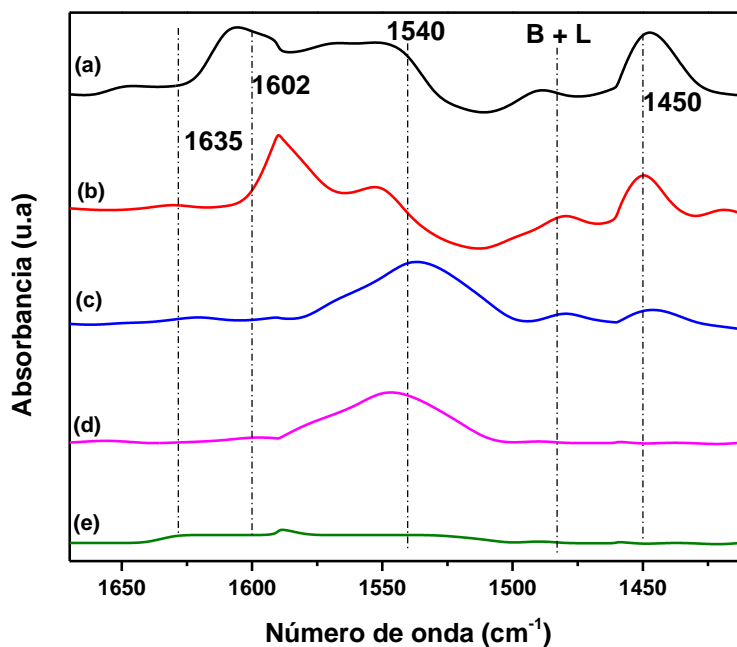


Figura 4-18 Espectros de adsorción de piridina seguidos por FTIR de los catalizadores: (a) ZrO₂, (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e)12.7NiOZ.

Lercher y *col.* (J. A. Lercher 2015) reportaron que el m-ZrO₂ exhibió una concentración de acidez más alta que la zirconia tetragonal. Sin embargo, la adición de Ni al ZrO₂ disminuyó la concentración de acidez de todos los catalizadores. Propusieron que las partículas de Ni depositadas interactuaran y bloquearan los sitios de ácido de Lewis.

Por otro lado, Noronha y *col.* (P. M.-N. F. B. Noronha 2015) encontraron que la densidad de sitios ácidos en Pt/t-ZrO₂ era aproximadamente 1.5 veces mayor que Pt/m-ZrO₂.

En este trabajo se observó que la fase m-ZrO₂ presente en el ZrO₂ tiene mayor cantidad de sitios ácidos tipo Lewis y que la incorporación de NiO los disminuye, pero incrementa la densidad de sitios ácidos tipo Brønsted.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Frederick (D. R. B. G. Frederick 2010) menciona que un catalizador de H₂O debe tener la capacidad de donar protones; es decir, debe contar con sitios ácidos Brønsted. Determinó que el grupo OH superficial fue esencial para la formación de vacantes y sitios ácidos Brønsted.

Por otro lado, Mortensen y *col.* (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013) propusieron que la absorción del fenol tendría lugar en sitios ácidos Lewis para llevar a cabo la hidrogenación en los sitios metálicos, en ese contexto la acción cooperativa del sitio activo y el soporte en la hidrogenación de fenol se ve favorecida al aumentar los sitios ácidos de Lewis. Los resultados obtenidos en este trabajo son contrarios a lo propuesto por Mortensen, ya que la naturaleza de los sitios ácidos Lewis disminuye y aumenta la naturaleza de los sitios Brönsted. El catalizador con mayor cantidad de sitios de naturaleza Brönsted fue el 6NiOZ.

▪ **Espectroscopia Foelectrónica de Rayos-X (XPS)**

Se realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X en los catalizadores sintetizados.

En la figura 4-19 se muestran los espectros de XPS en la región Ni 2p para los catalizadores NiO-ZrO₂, ubicada de 850 a 890 eV. La región Ni 2p comprende cuatro picos característicos: el pico principal de Ni 2p_{3/2} y su satélite a ~858 y ~862 eV, y el pico de Ni 2p_{1/2} y su satélite a ~875 y ~879 eV, respectivamente. De acuerdo con lo reportado por Langell (M. A. Langell 2012) la región Ni 2p_{3/2} es asignada a la especie Ni²⁺.

Al comparar los espectros de la figura 4-19 se aprecia una diferencia en las bandas de la región Ni 2p_{3/2}. El catalizador 3NiOZ presenta solo un pico en la región Ni 2p_{3/2}, con una banda de energía a 858 eV. Sin embargo, en el catalizador 6NiOZ se pueden apreciar dos picos centrados en 855 eV y 858 eV. Por otro lado, la región Ni 2p_{3/2} del catalizador 12.7NiOZ es diferente y similar a la del NiO (S. Frabboni 2011). De acuerdo con Langell (M. A. Langell 2012) y Dangore (M. K. Dongare 2004) se concluye que debajo de 6.3 % peso de NiO los iones Ni²⁺ ocupan la posición de la red en la estructura del ZrO₂, por encima este % peso, los iones Ni²⁺ pueden ocupar una posición intersticial y en la red de la estructura.

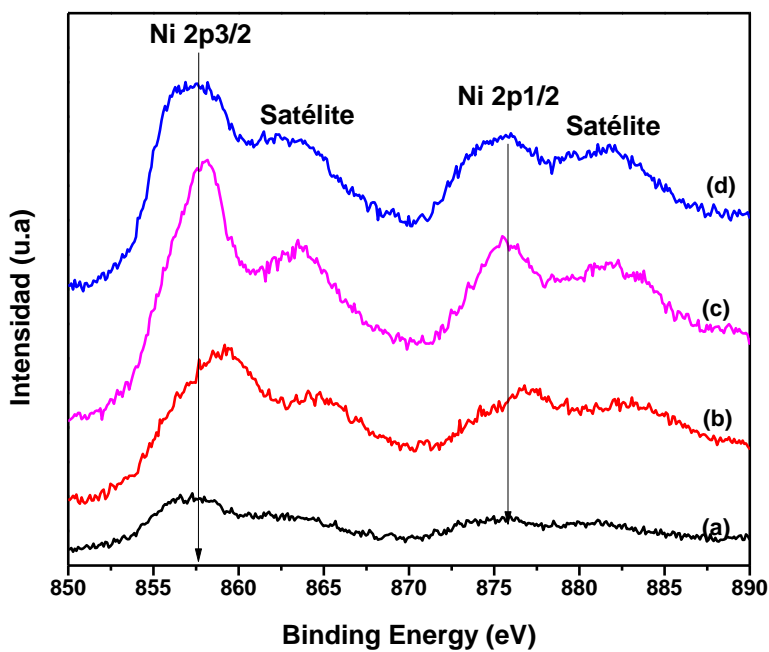


Figura 4-19 Espectro XPS en la región Ni 2p para los catalizadores: (a) 3NiOZ, (b) 6NiOZ, (c) 9.5NiOZ y (d) 12.7NiOZ.

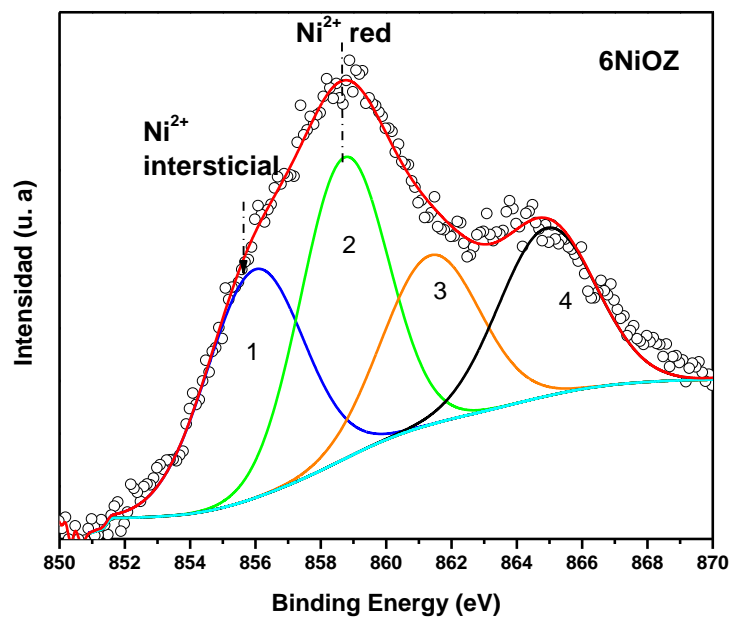


Figura 4-20 Espectro XPS del catalizador 6NiOZ del níquel para el nivel 2p_{3/2}.

La figura 4-20 muestra el espectro deconvolucionado en la región Ni 2p_{3/2} para el catalizador 6NiOZ. Los picos de fotoemisión que aparecen centrados en 855.9 eV y 858.71 eV se asignan al Ni²⁺ intersticial y en la red de la estructura, respectivamente (M. K. Dongare 2004).

En la tabla 4-9 se puede apreciar la variación de la relación Ni/Ni+Zr de los catalizadores sintetizados. Una alta relación de Ni/Ni+Zr indica que el metal se encuentra más disperso en la superficie del ZrO₂, como se pudo observar en el catalizador 9.5NiOZ. La relación atómica Ni/Ni+Zr más baja 0.023, se obtuvo para el catalizador 6NiOZ, esto indicó que el catalizador tiene menor cantidad de Ni²⁺ en la superficie y mayor cantidad en la red de la estructura del ZrO₂, lo que permite mayor formación de más vacantes de oxígeno.

Tabla 4-9 Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Zr ⁴⁺		Ni ²⁺		N _{intersticial} /N _{red}	Ni/Ni+Zr
			Intersticial	Red		
	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)			
ZrO₂	181.7	-	-	-	-	-
3NiOZ	181.7	855.7	858.1	0.90	0.033	
6NiOZ	182.0	855.9	858.7	0.85	0.023	
9.5NiOZ	181.6	855.9	858.7	1.20	0.051	
12.7NiOZ	181.8	856.5	858.0	1.45	0.031	

La figura 4-21 muestra los espectros de XPS en la región O 1s. De acuerdo con la literatura, en la región O1s se pueden encontrar tres picos de fotoemisión centrados en 529, 531 y 533 eV, los cuales son atribuidos a especies de oxígeno en la red, vacante y OH, respectivamente. (M. K. Dongare 2004) (K. Narasimharao 2015).

Además, mediante esta técnica de caracterización fue posible cuantificar la relación de vacantes de oxígeno con la ecuación $O_{\text{vacante}}/(O_{\text{red}}+O_{\text{vacante}}+ O_{\text{OH}})$, dicha relación se pudo obtener con la deconvolución de la región O1s ubicado entre 529 y 533 eV. La incorporación de NiO no solo puede estabilizar la fase cúbica del ZrO_2 , además se puede lograr un aumento en el número de vacantes de oxígeno que pueden contribuir al proceso de desoxigenación. Como se puede ver en la tabla 4-10, el ZrO_2 tiene vacantes disponibles inherentes a su estructura (monoclínica) con una relación de 0.44, al incorporar 3.0 % peso de NiO (catalizador 3NiOZ) la relación disminuye a 0.32. Sin embargo, con una concentración de 6.0 % peso de NiO la relación $O_{\text{vacante}}/(O_{\text{red}}+O_{\text{vacante}}+ O_{\text{OH}})$ aumenta a 0.56, siendo esta la relación máxima e indica que el catalizador 6NiOZ presentó el mayor número de vacantes de oxígeno disponibles. Lo anterior puede ser atribuido a que en este catalizador se logró la mayor incorporación de Ni^{2+} en la estructura del ZrO_2 , esto se pudo conocer con la máxima contracción de la celda unitaria. A una concentración mayor al 6.0 % peso de NiO, la relación de vacantes disponibles disminuye hasta 0.33.

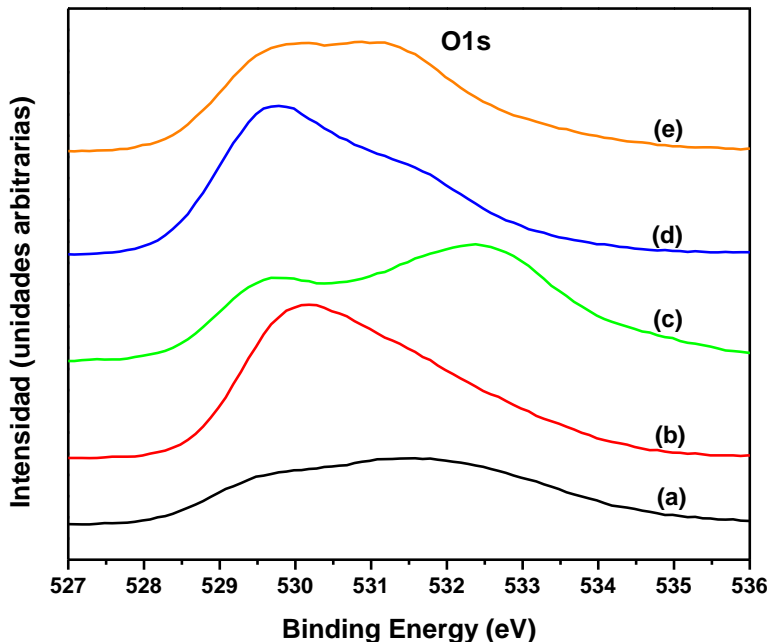


Figura 4-21 Espectro XPS del nivel 1s para el oxígeno de los catalizadores (a) ZrO_2 , (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.

Tabla 4-10 Parámetros del análisis XPS del O1s de los catalizadores sintetizados

Catalizador	O1s								$\frac{O_{vacante}}{(O_{red} + O_{vacante} + O_{OH})}$
	Red		Vacante				OH		
	BE (eV)	Surf. Conc. (at. %)	BE (eV)	Surf. Conc. (at. %)	BE (eV)	Surf. Conc. (at. %)	BE (eV)	Surf. Conc. (at. %)	
ZrO₂	529.9	18.5	531.8	21.6	-	-	533.5	8.47	0.44
3NiOZ	530.0	45.6	531.6	26.2	-	-	533.2	9.81	0.32
6NiOZ	529.7	16.2	531.4	15.8	532.7	18.5	534.5	4.66	0.56
9.5NiOZ	529.7	35.2	531.4	19.5	-	-	533.0	4.27	0.33
12.7NiOZ	529.7	23.03	531.3	21.78	-	-	533.2	21.78	0.05

▪ **Análisis químico por espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX)**

La composición química de las muestras preparadas se determinó por espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX). El análisis permitió discernir la energía característica de los elementos químicos presentes en los catalizadores sintetizados, los cuales corresponden en su composición a: Ni, Zr y O.

El análisis químico EDX que se resumen en la tabla 4-11, indica que el ZrO_2 contiene 74 % peso Zr (zirconio) y 26 % peso O (oxígeno). Al introducir la carga metálica a los catalizadores el % peso de Zr y O disminuye variando entre 70-66 % peso Zr y 30-24 % peso O. Además, se pudo determinar el contenido de NiO en los materiales, los catalizadores que contienen más del 7.47 % peso de NiO, presentan reflexiones en el espectro DRX que corresponden a la fase NiO.

Al calcular el % de error entre el % experimental y el % nominal de níquel requerido se determinó que fue del 18 %, atribuyéndolo a los efectos en la medición de los reactivos y equipos utilizados.

El análisis pone de manifiesto que el contenido teórico requerido corresponde al contenido experimental. La composición elemental de las muestras se presenta en la tabla 4.11.

Tabla 4-11 Composición elemental de los catalizadores NiOZ determinado por el análisis EDX.

Catalizador	% peso nominal de NiO	% peso experimental por EDS			% peso de NiO	% mol de NiO
		Ni	Zr	O		
ZrO₂	0.0	0.0	74.40	25.60	0.0	0.0
3NiOZ	3.0	3.05	70.21	26.45	3.88	6.66
6NiOZ	6.0	5.87	70.18	23.73	7.47	13.32
9.5NiOZ	9.5	7.69	67.29	24.45	9.79	17.90
12.7NiOZ	12.7	9.66	66.01	24.22	12.29	23.12

▪ **Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)**

Esta caracterización se realizó con el objetivo de explorar la morfología y distribución en el tamaño de las partículas que presentan los materiales. Los catalizadores estudiados mediante esta técnica fueron: ZrO_2 , 6NiOZ y 12.7NiOZ .

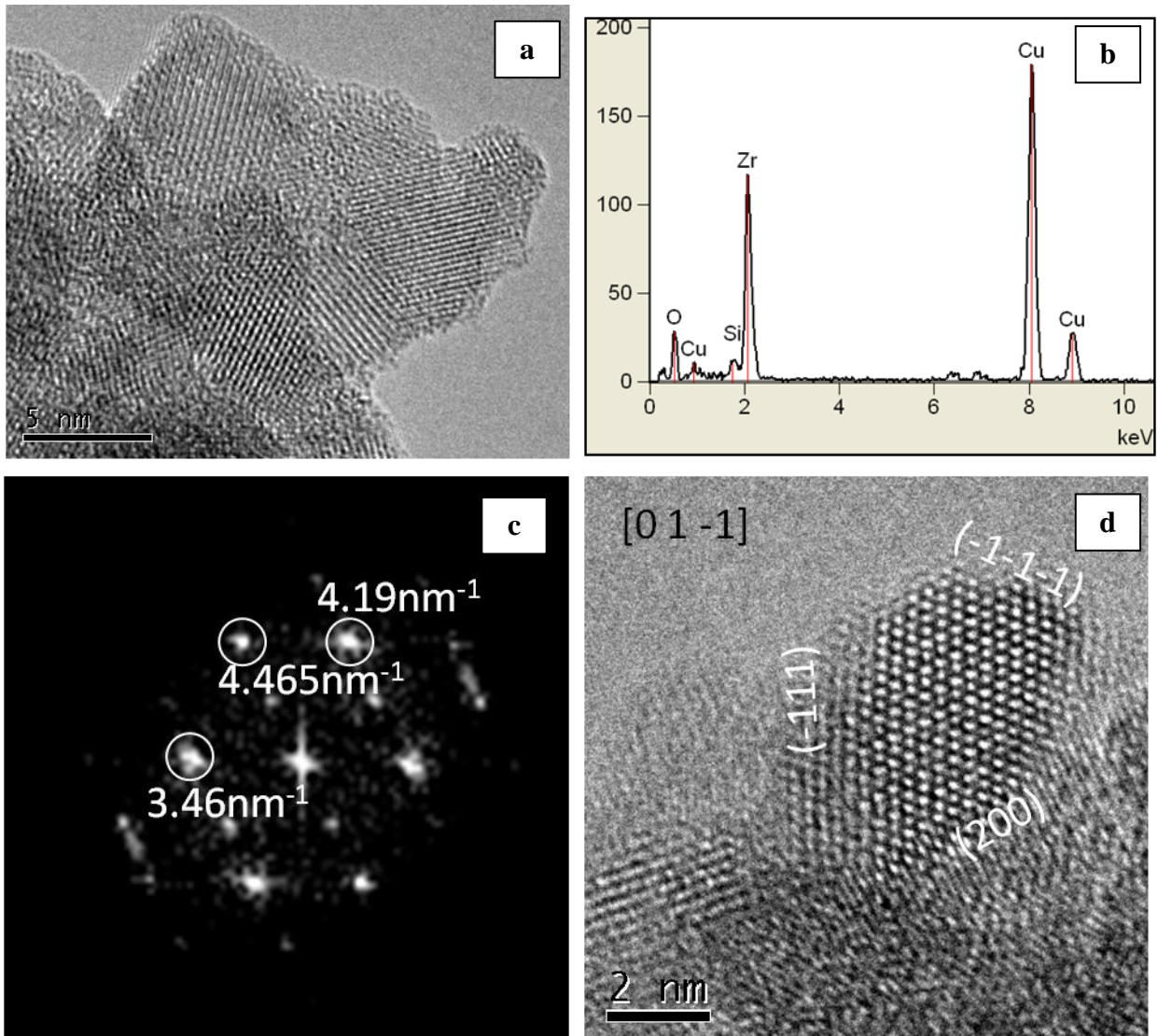


Figura 4-22 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador ZrO_2

En la figura 4-22, se pueden observar imágenes obtenidas por microscopia electrónica de transmisión, correspondientes al ZrO_2 . La figura 4-22 (a) muestra una imagen TEM de baja amplificación de las partículas de ZrO_2 , se puede visualizar partículas con distribución

uniforme, sin aglomeraciones. El tamaño promedio de partícula fue de 6 nm. El patrón de difracción de electrones registrado de la zona estudiada puede ser indexado de acuerdo con la estructura del ZrO_2 . En el análisis se pudo realizar un estudio puntual cualitativo que indicó la presencia de Zr y O, siendo mayor la cantidad de Zr presente en una partícula, lo cual confirma el resultado del análisis de la composición química elemental EDXS.

Las formas de las partículas del ZrO_2 se analizaron sistemáticamente por HR-TEM. Luego de registrar varias imágenes e identificar los bordes de red y la orientación de las partículas, se determinaron los planos en la superficie de las partículas. En la figura 4-22 (d) se muestra una imagen HR-TEM de partículas de ZrO_2 que se encuentran orientadas en la dirección $[0\ 1\ -1]$, en la cual se identifican los planos $(2\ 0\ 0)$, $(-1\ 1\ 1)$ y $(-1\ -1\ 1)$ correspondientes a la fase monoclinica del ZrO_2 . Cada partícula observada es un cristal. Sobre la base de la información proporcionada por estas imágenes, se construyó un modelo exhibiendo los mismos planos y la misma dirección determinada en la imagen experimental, la forma tridimensional corresponde a un octaedro truncado que se muestra en la figura 4-23 (P. S.-L. C. A.-Chavez 2010).

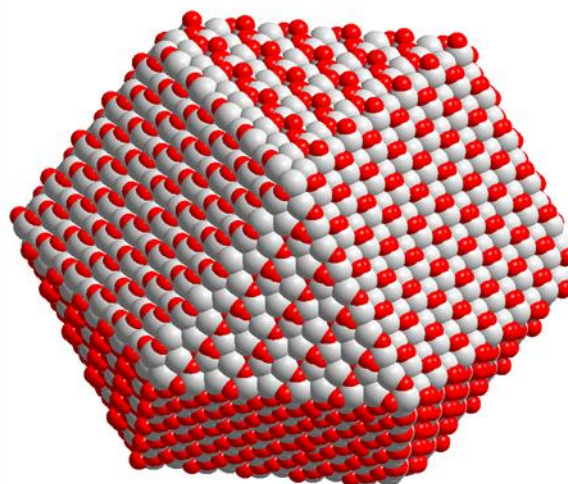


Figura 4-23 Modelo atómico tridimensional de la ZrO_2 monoclinica.

En la figura 4-24 (a) se presenta una imagen TEM para el catalizador 6NiOZ, en ella podemos apreciar una distribución uniforme con partículas oscuras semiesféricas y algunas un poco ovoides que corresponderían a la fase de níquel incorporado, las cuales contrastan con partículas menos claras que podrían asociarse con el ZrO_2 . El tamaño de partícula fue de

7.5 nm. El análisis cualitativo en la partícula determinó la presencia de Zr, O y a diferencia de la primera muestra analizada (ZrO_2) se observa Ni en la zona analizada. El espacio recíproco que se muestra en la figura 4-24 (d) ayudo a determinar el espacio interplanar en la estructura de las partículas. Las distancias interplanares fueron 0.2680 nm, 0.2436 nm y 0.2283 nm las cuales corresponden a los planos (1 -1 -1), (1 1 1) y (2 0 0) de la fase cúbica del ZrO_2 , de acuerdo con la tarjeta JCPDS No. 49-1642 (G. Rupprechter 2016).

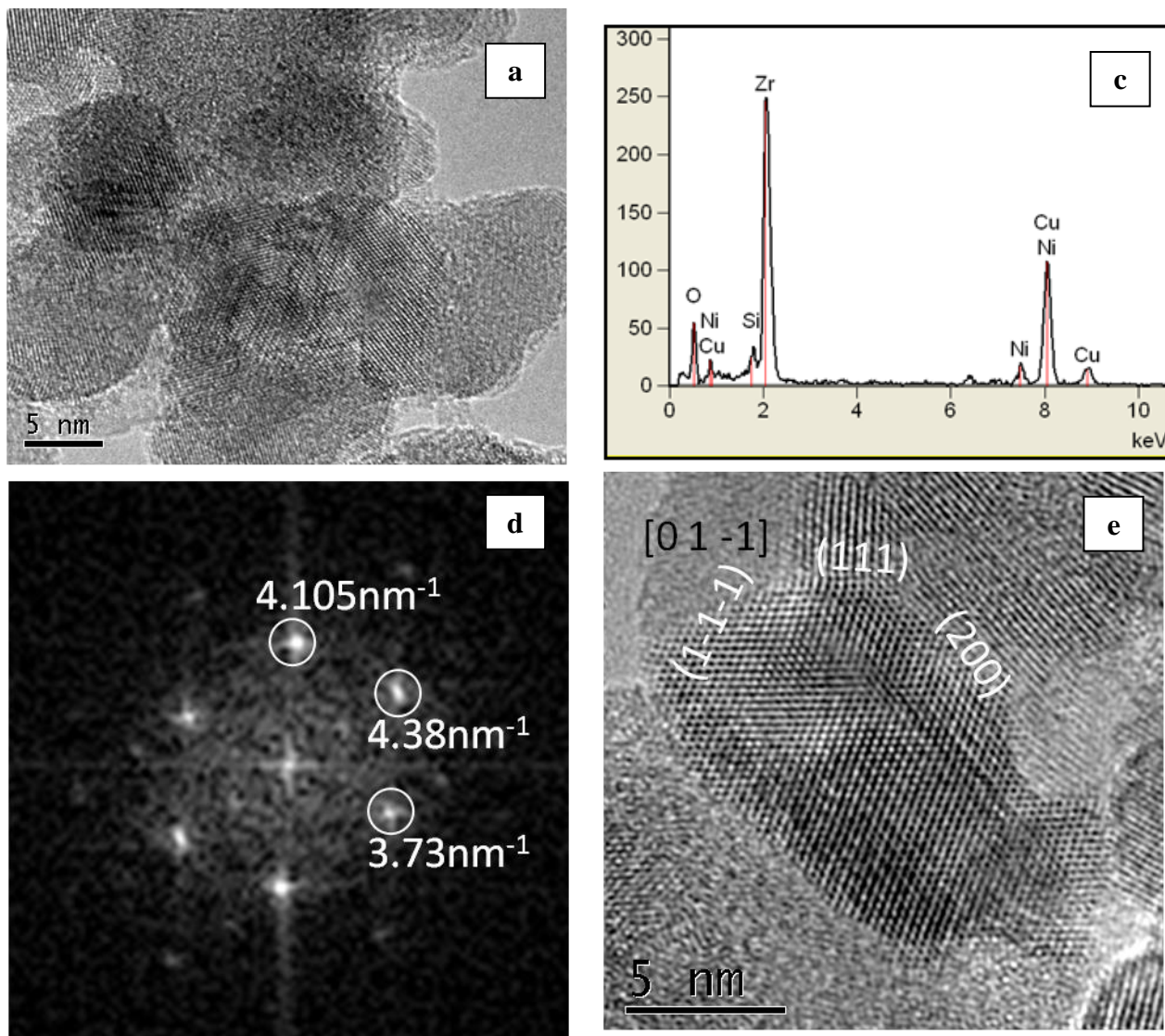


Figura 4-24 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador 6NiOZ.

En la imagen TEM de la figura 4-25 (a) se pueden ver ordenamientos y formas distintas de las partículas presentes en el catalizador 12.7NiOZ. El ordenamiento observado

se debe a la presencia de cristalitas con un tamaño promedio de partícula de 8.6 nm. En el ordenamiento de los cristalitas se determinaron dos direcciones las cuales fueron orientadas para revelar los planos atómicos, estos planos atómicos pueden ser caracterizados para definir sus planos superficiales. Los distintos espacios recíprocos indican diferentes direcciones interplanates que corresponden a la fase cúbica del ZrO_2 y NiO.

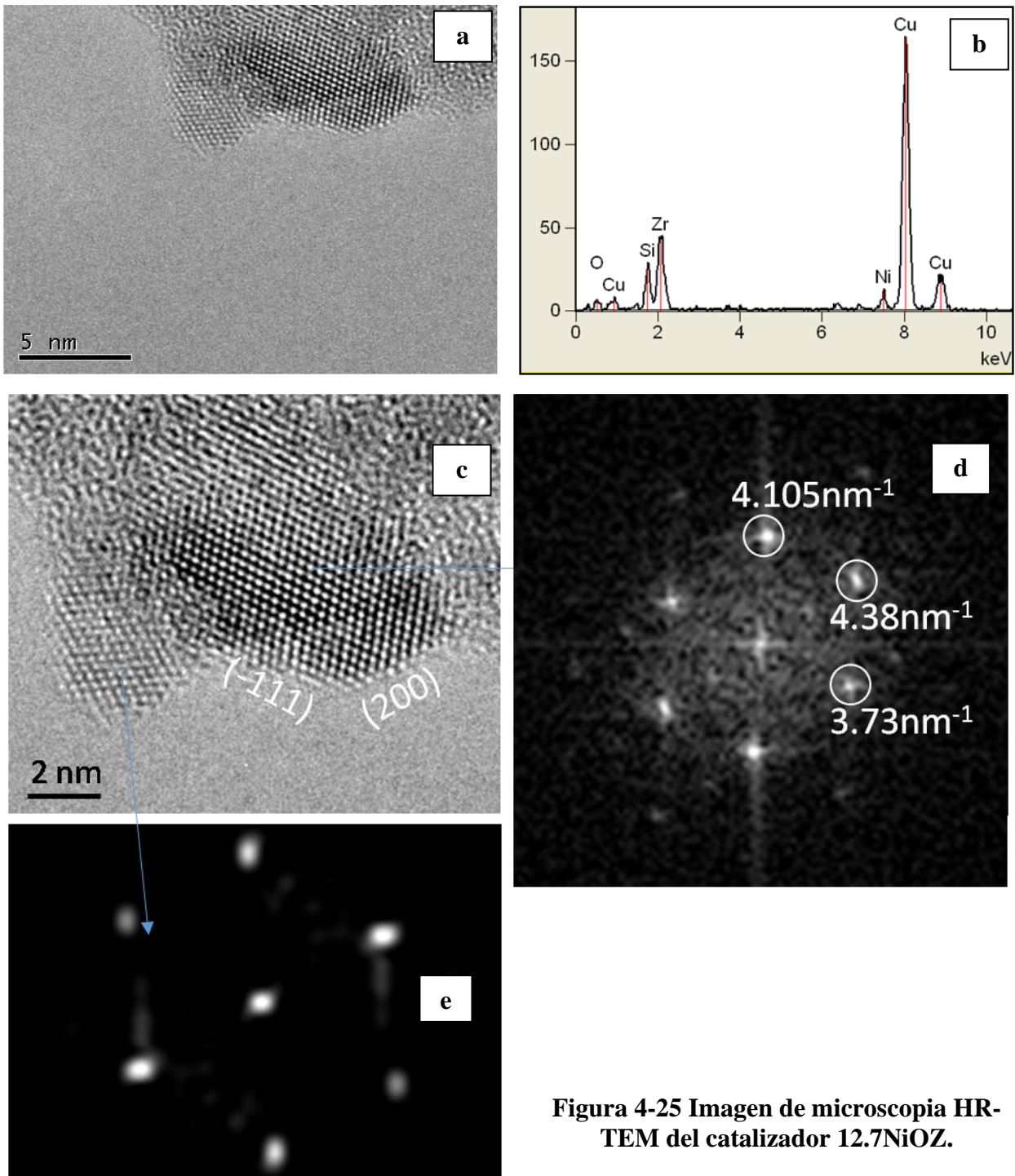


Figura 4-25 Imagen de microscopia HR-TEM del catalizador 12.7NiOZ.

4.2 Evaluación catalítica en la reacción de HDO de fenol

4.2.1 Actividad catalítica

Las velocidades iniciales de reacción en la hidroxilación de fenol se presentan en la tabla 4-12. Las velocidades iniciales de reacción fueron definidas considerando la evolución de desaparición de fenol por gramo de catalizador. El ZrO₂ presentó una actividad de 1.95×10^6 [mol_{fenol}/(g_{cat}·s)], la cual fue 3.7 veces mayor que el catalizador 3NiOZ y similar a la actividad del catalizador 6NiOZ, que tuvo una velocidad inicial de 1.86×10^6 [mol_{fenol}/(g_{cat}·s)]. Contrario a lo que reporta Noronha y col. (C. A.-N. F. B. Noronha 2017) bajo las condiciones utilizadas en este trabajo el ZrO₂ mostró ser activo, esto quiere decir que el puro ZrO₂ reacciona, atribuyendo dicha actividad a las vacantes de oxígeno inherentes a la estructura monoclinica del ZrO₂, las cuales pueden interaccionar con el fenol. Al comparar el efecto de la adición de NiO a los catalizadores, se pudo observar que el catalizador 6NiZr presentó la velocidad inicial de reacción más alta, la cual fue 3.6 veces mayor que el catalizador 3NiOZ y 1.6 veces mayor que el catalizador 12.7NiOZ, superando la actividad del catalizador con mayor contenido de NiO. Por lo tanto, la actividad del catalizador podría atribuirse a la función metálica y a las vacantes de oxígeno disponibles en el soporte, o bien a una interacción bifuncional metal-soporte.

Tabla 4-12 Comparación de las velocidades de reacción y conversiones de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Velocidad de reacción inicial				
	% peso NiO	% Conversión (100 min)	$\left[x 10^6 \frac{\text{mol}_{\text{fenol}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right]$	$\left[x 10^5 \frac{\text{mol}_{\text{fenol}}}{\text{g}_{\text{Ni}} \cdot \text{s}} \right]$	$\left[x 10^{27} \frac{\text{mol}_{\text{fenol}}}{\text{atm}_{\text{Ni}} \cdot \text{s}} \right]$
ZrO₂	0.00	11	1.95	-	-
3NiOZ	3.88	8	0.52	1.71	1.67
6NiOZ	7.47	50	1.86	3.18	3.10
9.5NiOZ	9.79	17	1.43	1.86	1.81
12.7NiOZ	12.29	24	1.17	1.21	1.18

Debido a la variación del % peso de NiO en los catalizadores preparados, las tasas de reacción se calcularon considerando la evolución de desaparición de fenol por átomo de Ni del catalizador. En la tabla 4-12 se muestra la comparación de la velocidad inicial de reacción por átomo de Ni en la hidrogenación de fenol. Mediante esta comparación se pudo determinar el siguiente orden de actividad: $6\text{NiOZ} > 3\text{NiOZ} > 9.5\text{NiOZ} > 12.7\text{NiOZ}$. El catalizador 6NiOZ presentó una velocidad inicial de reacción 1.9 veces mayor que el catalizador 3NiOZ. Al comparar la actividad del catalizador 6NiOZ con los catalizadores 9.5NiOZ y 12.7NiOZ se puede observar que la actividad disminuye a medida que se sigue incorporando NiO. Debido a lo anterior, la actividad catalítica podría estar relacionada a la especie de Ni tanto en la red como en la superficie. Se podría inferir que existe un punto óptimo en el cual el Ni^{2+} se incorpora a la estructura del ZrO_2 , que permite generar vacantes de oxígeno y además se logra la adecuada dispersión metálica en la superficie del catalizador y de esta forma el catalizador 6NiOZ, presentó la mayor actividad catalítica. A una concentración tan alta de especies de níquel, el catalizador comienza a tener mayor cantidad de NiO en la superficie del catalizador y provoca una disminución de vacantes de oxígeno, que afecta a la actividad del catalizador.

La conversión máxima de fenol a los 100 minutos se logró con el catalizador 6NiOZ, el cual presentó un 50 % de conversión.

De acuerdo con los resultados de TPR en donde se observa el desplazamiento de la primera banda de reducción (NiO altamente disperso) a temperaturas menores, la actividad en los catalizadores podría deberse a la facilidad que tiene el níquel para la disociación del hidrógeno hacia las zonas de reacción con los compuestos oxigenados, o bien simplemente al aumentar la cantidad de hidrógeno molecular disponible para reaccionar. Se podría inferir que hay una interacción adecuada entre el metal y el soporte, se requiere una interacción media y en los catalizadores sintetizados se logró con el catalizador 6NiOZ que se comenzó a reducir a $310\text{ }^\circ\text{C}$, comparada con la reducción que presentaron los catalizadores 3NiOZ, 9.5NiOZ y 12.7NiOZ a 420 , 330 y $300\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

El buen desempeño catalítico del Ni sobre soportes de naturaleza óxido había sido reportado por P. Mortensen y col. (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for

Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013), especialmente para el ZrO_2 .

La actividad catalítica de los catalizadores se puede ver comprometida por la acidez de los mismos, se ha sugerido que para la reacción de HDO de fenol puede existir una dependencia de la actividad con los sitios metálicos y ácidos, y el balance entre estos dos determina la actividad. Un aumento en las velocidades de hidrogenación con el aumento de sitios ácidos es consistente con lo reportado (P.M. Mortensen 2011).

La activación del fenol podría tener lugar mediante una disociación heterolítica del enlace O-H, donde el hidrógeno del fenol es adsorbido sobre un oxígeno superficial, mientras que la vacante de oxígeno adsorbe y estabiliza al compuesto oxigenado en los sitios adyacentes a las partículas metálicas. De esta manera, el compuesto oxigenado estaría en interacción cercana con el metal, en donde el hidrógeno se encuentra libre para reaccionar. Bajo este modelo, la absorción del compuesto orgánico se llevaría a cabo en sitios ácidos Lewis para llevar a cabo la hidrogenación en los sitios metálicos, en ese contexto ya se ha reportado que la acción cooperativa del sitio activo y el soporte en la hidrogenación de fenol se veía favorecida al aumentar los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, en este trabajo se observó que la naturaleza de los sitios ácidos de naturaleza Lewis disminuyen e incrementan los de naturaleza Brønsted (P. M. Mortensen, Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil 2013).

Además del efecto en las velocidades de reacción, el rendimiento de productos también se vio afectado la incorporación de NiO y el aumento del mismo en cada catalizador.

4.2.2 Rendimiento en HDO de fenol

En la literatura se han identificado dos rutas que describen la HDO del fenol: desoxigenación directa (DDO) que produce directamente benceno e hidrogenación (HYD) que da lugar a ciclohexanona y ciclohexanol, que bajo las condiciones de reacción son rápidamente transformados en ciclohexeno y ciclohexano. Estos productos fueron detectados en los catalizadores evaluados.

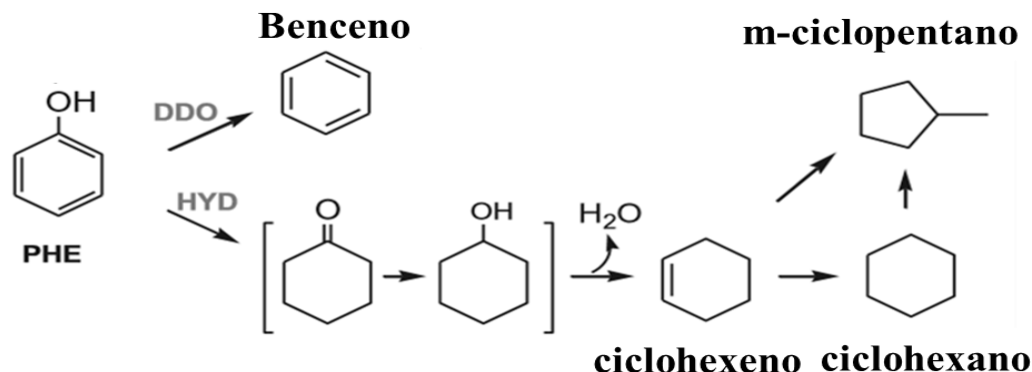


Figura 4-26 Ruta de HDO propuesta para la HDO de fenol.

En la tabla 4-13 se muestra el rendimiento de los productos de la HDO de fenol al 5 % de conversión. Se puede observar que el ZrO₂ tuvo selectividad principalmente a productos oxigenados como ciclohexanona y muy poca formación de ciclohexeno. Los catalizadores NiOZ mostraron selectividades similares. La menor producción de ciclohexanona se alcanzó con el catalizador 6NiOZ, el cual presentó un 2.67 % de rendimiento y fue 1.6 veces menor que el rendimiento alcanzado por el ZrO₂. El ciclohexanol se forma a partir del catalizador 6NiOZ y disminuye a medida que se incorpora NiO, el catalizador que alcanza el menor rendimiento de este producto es el 12.7NiOZ, con un 0.31 % de rendimiento. Cabe insistir que la ciclohexanona y el ciclohexanol se consideran productos no deseados ya que continúan teniendo en su estructura al heteroátomo de oxígeno. En general, los catalizadores no presentaron producción de metilciclopentano (MCP). El ciclohexano fue el producto desoxigenado con mayor producción y esto indicó que la ruta principal fue la hidrogenación. El mayor rendimiento de ciclohexano se alcanzó con el catalizador 6NiOZ y fue 2.4 veces mayor que el catalizador con mayor % peso de NiO (12.7NiOZ). La producción de ciclohexeno fue mayor en el catalizador 12.7NiOZ, que alcanzó un 1.04 % de rendimiento. Se observa poca producción de benceno, el mayor rendimiento se alcanzó con el catalizador 6NiOZ, comparado con los catalizadores 3.0NiOZ, 9.5NiOZ y 12.7NiOZ. Este comportamiento indica que los catalizadores muestran una capacidad para hidrogenar y preferir la ruta de hidrogenación, además la producción de benceno indica la capacidad de

los catalizadores para romper el enlace C-O (funcionalidad de hidrogenólisis), la cual fue mayor en el catalizador 6NiOZ.

Tabla 4-13 Rendimiento de productos de la HDO de fenol a 5 MPa y 320 °C para los catalizadores sintetizados al 5 % de conversión.

CATALIZADOR	% Rendimiento de los productos					
	MCP	Benceno	Ciclohexano	Ciclohexeno	Ciclohexanona	Ciclohexanol
ZrO₂	0.00	0.00	0.00	0.83	4.17	0.00
3NiOZ	0.00	0.18	0.71	0.94	3.17	0.00
6NiOZ	0.00	0.35	1.28	0.05	2.67	0.65
9.5NiOZ	0.00	0.19	0.77	0.00	3.44	0.59
12.7NiOZ	0.00	0.12	0.54	1.04	3.00	0.31

La figura 4-27 muestra una gráfica típica de rendimiento contra conversión para el ZrO₂. El rendimiento de ciclohexanona incrementa a medida que aumenta la conversión y alcanza un máximo al 10 % de conversión. Desde conversiones cercanas al 10 % se observó un rendimiento superior hacia ciclohexanona y menor medida, rendimiento hacia ciclohexeno. La reacción de HDO de fenol con el ZrO₂ no logra desoxigenar a los hidrocarburos oxigenados y se queda en intermediarios oxigenados.

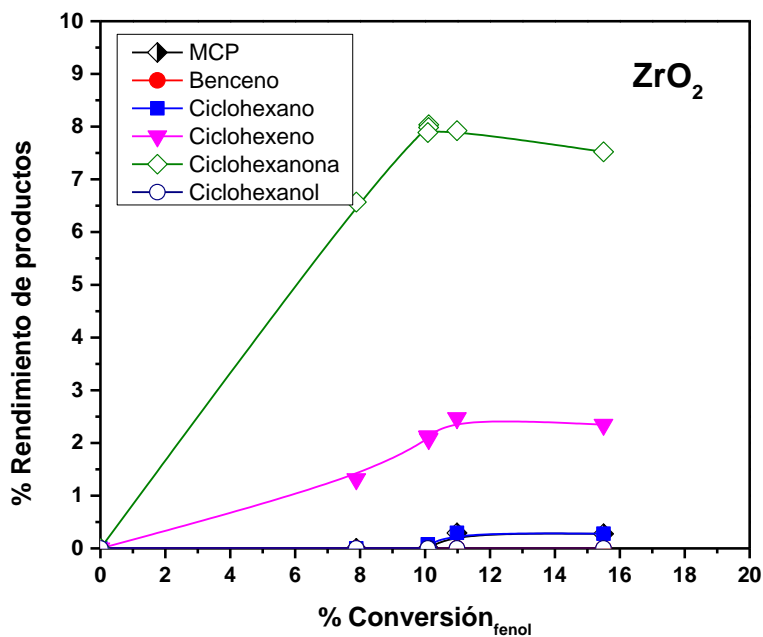


Figura 4-27 Rendimiento de productos en función de la conversión para el ZrO_2 .

Al incorporar NiO al ZrO_2 el rendimiento cambia hacia productos desoxigenados, esto se pudo ver en la figura 4-28. Al 5 % de conversión, en todas las muestras se observó mayor producción de ciclohexanona, indicando que la ruta de hidrogenación es preferida a bajas conversiones. A bajas conversiones en el catalizador 3NiOZ se observó un rendimiento superior a ciclohexanona, seguida por la formación de ciclohexeno que reacciona para formar ciclohexano. En los catalizadores 6NiOZ y 9.5NiOZ la ruta de hidrogenación se ve favorecida, debido a la presencia de ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexeno y ciclohexano, además de la formación de benceno indicando que también siguen la ruta DDO.

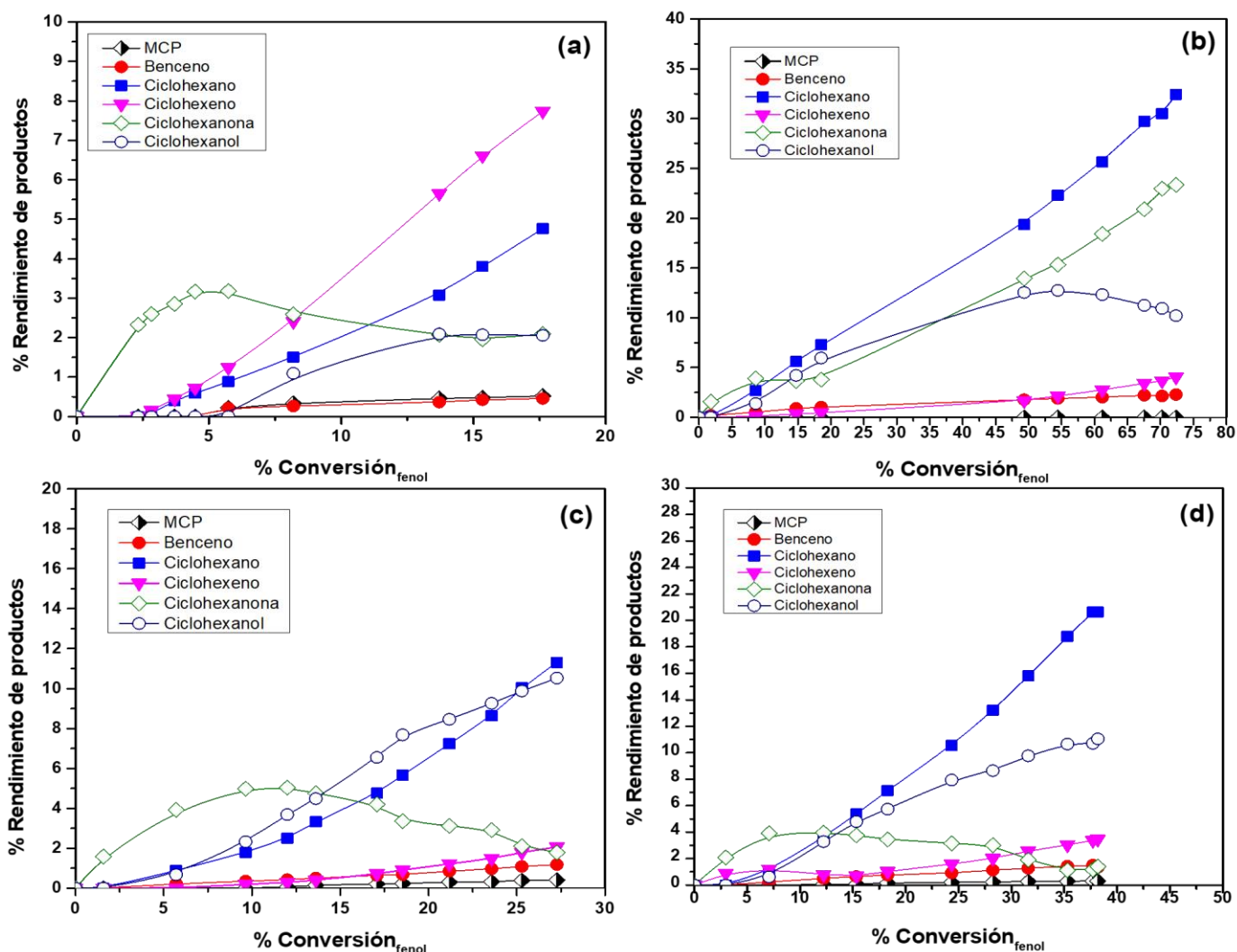


Figura 4-28 Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol para los catalizadores sintetizados: (a) 3NiOZ, (b) 6NiOZ, (c) 9.5NiOZ y (d) 12.7NiOZ.

Al 10 % de conversión se observa en todos los catalizadores que el rendimiento de ciclohexanona disminuye para formar principalmente ciclohexano.

A conversiones altas ($\geq 18\%$), el ciclohexano es el producto principal para los catalizadores 6NiOZ y 12.7NiOZ, siendo 2.4 veces mayor en el catalizador 6NiOZ. Es decir, en estos catalizadores mantuvieron la funcionalidad de hidrogenación. A altas conversiones

en el catalizador 9.5NiOZ se observó mayor producción ciclohexeno, que reacciona para formar ciclohexano. En el catalizador 9.5NiOZ se pudo observar que existe competencia entre la producción de ciclohexano y ciclohexanol, esto se pudo inferir que la reacción puede ser reversible con este catalizador. Las producciones de benceno a altas conversiones indican la capacidad de los catalizadores para llevar a cabo la hidrogenólisis directa. La producción de benceno fue 3 veces mayor en el catalizador 6NiOZ, comparada con el catalizador 12.7NiOZ.

Este comportamiento indica que la funcionalidad de hidrogenación es preferida por los catalizadores y fue mayor en el catalizador 6NiOZ. No obstante, también presentaron capacidad para la ruptura del enlace $C_{AR}-O$, que también fue mayor en el catalizador 6NiOZ.

Sin perder el objetivo de estudiar el proceso de hidrodeshidrogenación (HDO), como pudo observarse en la gráfica 4-29 el catalizador que presentó mayor % de HDO fue el 6NiOZ, siendo de 40 %. Además, el catalizador 6NiOZ mostró la mayor actividad y mejor selectividad a productos desoxigenados.

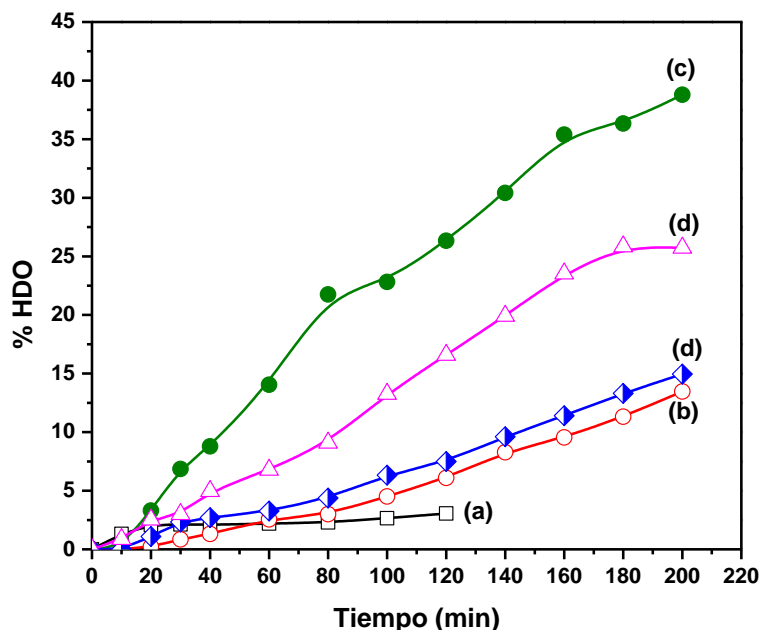


Figura 4-29 % de HDO en función del tiempo para los catalizadores sintetizados: (a) ZrO₂ (b) 3NiOZ, (c) 6NiOZ, (d) 9.5NiOZ y (e) 12.7NiOZ.

CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

La incorporación de NiO a la estructura del ZrO₂ se logró mediante el método de coprecipitación acuosa. El NiO estabiliza la fase cúbica del ZrO₂ a 550 °C mediante su incorporación a la estructura del ZrO₂ durante la cristalización por difusión térmica de los iones OH⁻ del precipitado formado con la temperatura de calcinación.

La sustitución catiónica de Zr⁴⁺ por Ni²⁺ en la estructura del ZrO₂ ocasionó los siguientes efectos:

1. Disminuye el parámetro de red y en consecuencia provoca la contracción de la celda unitaria, debido a la introducción de átomos de Ni²⁺ de radio iónico más pequeño (0.78 Å) en posiciones que ocupa Zr⁴⁺ en la estructura cubica de la ZrO₂. A una concentración de 13.0% mol de NiO, se observó la máxima contracción de la celda unitaria del ZrO₂ indicando que la cantidad máxima de Ni²⁺ se introduce en la red del ZrO₂ es de alrededor de 5 % peso. El incremento en la concentración de NiO superior a 6 % peso provocó un aumento del volumen de celda unitaria debido a la segregación del NiO en la superficie que inhibe la incorporación de NiO a la red de la ZrO₂.
2. Aumenta el número de vacantes presentes en la estructura cubica del ZrO₂ determinadas mediante el análisis XPS en donde se observaron bandas de energía del nivel O1s ubicadas en 529, 531 y 532 eV asignadas a especies de oxígeno en la red, vacante y OH, respectivamente,
3. Aumenta la densidad y fuerza de los sitios de naturaleza Brönsted. Los cuales podrían ser los responsables de la etapa de deshidratación del fenol, durante la reacción de HDO.

El catalizador 6NiOZ, mostró la mayor actividad catalítica y mejor selectividad a productos desoxigenados, debido a:

1. Una mayor incorporación de Ni²⁺ a la estructura del ZrO₂, que genera mayor cantidad de vacantes de oxígeno.
2. Adecuada dispersión de NiO superficial, teniendo una relación Ni/Ni+Zr de 0.023. Dicha relación indica que existe mayor cantidad de NiO dentro de la estructura que en la superficie. Al comparar con el catalizador 9.5NiOZ la

relación fue de 0.051, indicando que existe mayor superficie cubierta por partículas de NiO aglomerándose en la superficie.

3. Mayor relación $O_{\text{vacante}}/O_{(\text{red}+\text{vacante}+\text{OH})}$, siendo de 0.56, lo que indicó que este catalizador presento el mayor número de vacantes de oxígeno disponibles al compararse con los catalizadores sintetizados (ZrO_2 , 3NiOZ, 9.5NiOZ y 12.7NiOZ).
4. Mostró la mayor cantidad de sitios tipo Brönsted.

Los puntos anteriores nos indican que existe una concentración óptima de NiO incorporado en la estructura del ZrO_2 , dicha concentración fue de 13.0% mol para el catalizador 6NiOZ, permitió que el catalizador tuviera una adecuada dispersión metálica para disociar el hidrógeno en la superficie del catalizador y el número de vacantes suficientes para adsorber a los compuestos oxigenados durante la reacción de HDO, atribuyendo la interface metal-soporte muy cercana a una vacante de oxígeno al sitio activo en el catalizador. De esta forma, se logró la mayor actividad catalítica, la cual fue $3.1 \times 10^{27} \frac{\text{mol fenol}}{\text{atmNi}\cdot\text{s}}$, 3 veces mayor que el catalizador 12.7NiOZ. También, permitió una conversión del 50% a los 100 minutos de reacción. Además, de ser el más selectivo a productos desoxigenados como ciclohexeno, ciclohexano y benceno, siendo la hidrogenación la ruta principal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Baiker, A. Vargas, S. Reimann, S. Diezi, T. Mallat. "Adsorption modes of aromatic ketones on platinum and their reactivity towards hydrogenation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008: 282, 1–8.
- A. Baiker, A. Vargas, T. Bürgi. "Adsorption of activated ketones on platinum and their reactivity to hydrogenation: a DFT study." *Journal of Catalysis*, 2004: 222, 439–449.
- A. Dufour, R.N. Olcese, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella. "Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012: 115–116, 63–73.
- A. Gutierrez, R.K. Kaila, M.L. Honkela, R. Slioor, A.O.I. Krause. "Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts." *Catalysis Today*, 2009: 147, 239-246.
- A. Venugopal, V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, C. Anjaneyulu, S. K. Bhargava, J. Tardio, V. K. Reddy, A. H. Padmasric. "An investigation on the influence of support type for Ni catalysed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone ." *RSC Advances*, 2016: 6, 9872 –9879 .
- Association, A. F. & P. "American Forest & Paper Association." Marzo 25, 2014.
<http://www.afandpa.org/issues/issues-group/carbon-neutrality-of-biomass>.
- B. Delmon, E. Laurent. "Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo / γ -Al₂O₃ catalysts." *Applied Catalysis A: General*, 1994: 109, 77-96.
- B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama. "Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation and hydrogenation with molybdenum carbide." *Applied Catalysis A: General*, 1998: 168, 219-228.
- B. G. Frederick, C. Newman, X. Zhou, B. Goundie, I. T. Ghampson, R. A. Pollock, Z. Ross, M. Clayton Wheeler, R. W. Meulenberg, R. N. Austin. "Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts." *Applied Catalysis A: General*, 2014: 477, 64–74.
- B. G. Frederick, D. R. Moberg, T. J. Thibodeau, F. G. Amar. "Mechanism of Hydrodeoxygenation of Acrolein on a Cluster Model of MoO₃." *Journal of Physical Chemistry C*, 2010: 114, 13782–13795.
- B. Li, L. Ou, Q. Dang, P. Meyer, S. Jones, R. Brown. "Techno-economic and uncertainty analysis of in situ and ex situ fast." *Bioresource Technology*, 2015: 196, 49–56.
- Bridgwater, A. V. "Catalysis in thermal biomass conversion." *Applied Catalysis A: General*, 1994: 116, 5-47.
- Bridgwater, A. V. "Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass." *Catalysis Today*, 1996: 29, 285-295.

- Bridgwater, A. V. "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass." *Chemical Engineering Journal*, 2003: 91, 87–102.
- C. A.-Chavez, J. A. T.-Antonio, M. A. C.-Jacome. "Chemical Quantification of Mo-S, W-Si and Ti-V by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy." In *X-ray Spectroscopy*, by Shatendra K Sharma, ISBN: 978-953-307-967-7. InTech, disponible: <https://www.intechopen.com/books/x-ray-spectroscopy/chemical-quantification-of-mo-s-w-si-and-ti-v-by-energy-dispersive-x-ray-spectroscopy>, 2012.
- C. A.-Chavez, P. Salas, T. L.-Luke, E. de la Rosa. "High angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy studies in the Er₂O₃–ZrO₂ system." *Vacuum*, 2010: 84, 1226–1231.
- D. Duprez, S. Rossignol, Y. Madier. "Preparation of zirconia±ceria materials by soft chemistry." *Catalysis Today*, 1999: 50, 261-270.
- D. Laurenti, V. N. Bui, P. Afanasiev, C. Geantet. "Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011 a: 101, 239-245.
- D. Laurenti, V. N. Bui, P. Delichère, C. Geantet. "Hydrodeoxygenation of guaiacol Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011 b: 101, 246–255.
- D. P. Serrano, Y. Yang, C. O.-Hernández, V. A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J. M. Coronado. "Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014: 145, 91-100.
- D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao. "Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement." *Science in China Series A: Mathematics*, 1999: 42, 80-86.
- D.-H. He, Y.-Q. Song, B.-Q. Xu. "Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas." *Applied Catalysis A: General*, 2008: 337, 19–28.
- Daniel R. Moberg, Timothy J. Thibodeau, François G. Amar, Brian G. Frederick. "Mechanism of Hydrodeoxygenation of Acrolein on a Cluster Model of MoO₃." *J. Phys. Chem. C*, 2010: 114, 13782–13795.
- Dinnebier, R. "Rietveld Refinement from Powder Diffraction Data." Diciembre 2001. <https://www.fkf.mpg.de/4112052/cpd26.pdf>.
- E. B. Caramão, M. S. A. Moraes, M. V. Migliorini, F. C. Damasceno, F. Georges, S. Almeida, C. A. Zini, R. A. Jacques. "Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012: 98, 51-64.
- E. S. Elshazly, O. A. A. Abdelal. "Nickel Stabilized Zirconia for SOFCs: Synthesis and Characterization." *International Journal of Metallurgical Engineering*, 2012: 1, 130-134.

- E.N.S. Muccillo, D.M. Avila. "Influence of some variables of the precipitation process on the structural characteristics of fine zirconia powders ." *Thermochimica Acta* , 1995: 256, 391 - 398.
- Elliott, D. C. "Hydrodeoxygenation of phenolic compounds of wood-derived oil." *Division of Fuel Chemistry*, 1983: 28, 667–74.
- Elliott, D. C. "Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils." *Energy & Fuels*, 2007: 21, 1792-1815.
- Elliott, D. C. "Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil." *Energy & Fuels* , 2009: 23, 631–637.
- F. B. Noronha, C. A. Teles, R. C. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B. H. Davis, D. E. Resasco. "Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported catalysts. The effect of metal type on reaction mechanism and catalyst." *ChemCatChem*, 2017: 9, 2850.
- F. B. Noronha, P. M. de Souza, R. C. Rabelo-Neto, L. E. P. Borges, G. Jacobs, B. H. Davis, U. M. Graham, D. E. Resasco. "Effect of Zirconia Morphology on Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd/ZrO₂ ." *ACS Catalysis*, 2015: 5, 7385–7398.
- F. E. Massoth, P. Politzer, M. C. Concha, J. S. Murray, J. Jakowski, J. Simon. "Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic." *Journal of Physical Chemistry B*, 2006: 110, 14283-14291.
- F. Maugé, A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J.-P. Gilson, A. Travert. "Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports." *Journal of Physical Chemistry C*, 2010: 114, 15661–15670.
- F. Maugé, A. Popov, E. Kondratieva, L. Mariey, J. M. Goupil, J. El Fallah, J.-P. Gilson, A. Travert. "Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts." *Journal of Catalysis*, 2013: 297,176–186.
- F. Richard, Y. Romero, S. Brunet. "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism." *Applied Catalysis B*, 2010: 98, 213–223.
- F.-S. Xiao, L. Wang, J. Zhang, X. Wang, B. Zhang, W. Ji, X. Meng, J. Li, D. S. Su, X. Bao. "Creation of Brønsted acid sites on Sn-based solid catalysts for the conversion of biomass." *Journal of Materials Chemistry A*, 2014: 2, 3725–3729 .
- Furimsky, E. "Catalytic hydrodeoxygenation." *Applied Catalysis A: General*, 2000: 199, 147–190.
- Furimsky, E. "Hydroprocessing challenges in biofuels production." *Catalysis Today*, 2013: 217, 13–56.
- G. Rupprechter, K. Anic, A. Wolfbeisser, H. Li, C. Rameshan, K. Föttinger, J. Bernardi. "Surface Spectroscopy on UHV-Grown and Technological Ni–ZrO₂ Reforming Catalysts: From UHV to Operando Conditions." *Topics in Catalysis*, 2016: 59, 1614–1627.

- G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering." *Chemical Reviews*, 2006: 106, 4044–4098.
- H. Idriss, M. A. Barteau. "Active sites on oxides: From single crystals to catalysts." *Advances in Catalysis*, 2000: 45, 261-331.
- H. J. Heeres, J. Wildschut, F. H. Mahfud, † R. H. Venderbosch. "Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009: 48, 10324–10334.
- H.J. Heeres, A.R. Ardiyanti, A. Gutierrez, M.L. Honkela, A.O.I. Krause. "Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts." *Applied Catalysis A: General*, 2011: 407, 56–66.
- H.-K. Rhee, Y.-C. Park, E.-S. Oh. "Characterization and Catalytic Activity of WNiMo/Al₂O₃ Catalyst for Hydrodenitrogenation of Pyridine." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997: 36, 5083-5089.
- H.Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S.T. Oyama. "Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts." *Applied Catalysis A: General*, 2011: 391,305-310.
- J. A. Lercher, S. Foraita, J. L. Fulton, Z. A. Chase, A. Vjunov, P. Xu, E. Barth, D. M. Camaioni, C. Zhao. "Impact of the Oxygen Defects and the Hydrogen Concentration on the Surface of Tetragonal and Monoclinic ZrO₂ on the Reduction Rates of Stearic Acid on Ni/ZrO₂." *Chemistry - A European Journal*, 2015: 21, 2423–2434.
- J. B-son Bredenberg, M. Huuska, J. Raty, M. korpio. "Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond: I. Hydrocracking of some simple aromatic O-compounds." *Journal of Catalysis*, 1982: 77, 242-247.
- Jácome, M. A. C. *Estudio fundamental del Sistema ZrO₂-WO_x*. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, 2002.
- Johannes A. Lercher, Chen Zhao, Angeliki A. Lemonidou, Xuebing Li. "Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons." *Chemical Communications*, 2010: 46, 412-414.
- K. J. Smith, Y. Q. Yang, C. T. Tye. "Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols." *Catalysis Communications*, 2008: 9, 1364–1368.
- K. Narasimharao, S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar. "Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange." *Nanoscale Research Letters*, 2015: 10, 73.
- K. Tao, Y. Zhao, Wei Li, M. Zhang. "A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia." *Catalysis Communications*, 2002: 3, 239–245.
- Kelun Li, Rijie Wang, and Jixiang Chen. "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts." *Energy Fuels*, 2011: 25, 854–863.

- L. Ma, X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, Y. Yu, L. Chen. "Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts." *Bioresource Technology*, 2013: 134, 73–80.
- Lange, J.-P. "Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2007: 1, 39-48.
- M. A. Langell, M. A. Peck. "Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS ." *Chemistry of Materials*, 2012: 24, 4483–4490.
- M. Al-Sabaw, J. Chen. "Hydroprocessing of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review." *Energy Fuels*, 2012: 26, 5373–5399.
- M. K. Dongare, E. Kemnitz, K. Malshe, C. S. Gopinath, I. K. Murwani. "Oxidation activity and 18O-isotope exchange behavior of nickel oxide-stabilized cubic zirconia." *Journal of Catalysis*, 2004: 222, 80–86.
- M. Kim, C. DiMaggio, S. O. Salley, K.Y. Simon Ng. "A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting." *Bioresource Technology*, 2012: 118, 37–42.
- M. S.-Niasari, N. Mir, F. Davar. "Synthesis and characterization of NiO nanoclusters via thermal decomposition." *Polyhedron*, 2009: 28, 1111–1114.
- M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong. "Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic." *Energy & Environmental Science*, 2014: 7, 103.
- M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application ." *Solid State Ionics* , 1996: 86-88, 1131-1149 .
- M.J. Antal, W.S.L. Mok, J.C. Roy, A.T-Raissi. "Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1985: 8, 291-303 .
- M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva. "Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts." *Applied Catalysis A: General*, 2001: 217, 253–262.
- M.P. Pandey, C.S. Kim. "Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods." *Chemical Engineering & Technology*, 2011: 34, 29-41.
- M.V. Bykova, D.Yu. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev. "Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading:Guaiacol hydrodeoxygenation study." *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012: 113–114, 296–307.
- McKendry, P. "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass." *Bioresource Technology*, 2002: 83, 37–46.
- McKendry, P. "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies." *Bioresource Technology*, 2002: 83, 47–54.

- Novaro, O. "Catálisis y Petroquímica." In *Catálisis y Petroquímica*, by O. Novaro, 3-21. Ciudad de México: Coordinación editorial Colegio Nacional E.I., 1997.
- O.I. Senol, E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause. "Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007: 277, 107–112.
- P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, A. D. Jensen. "Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil." *ACS Catalysis*, 2013: 3, 1774–1785.
- P. Mars, D. W. Van Krevelen. "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts." *Chemical Engineering Science*, 1954: 3, 41-59.
- P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen. "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels." *Applied Catalysis A: General*, 2011: 407, 1–19.
- Q. Bu, H. Lei, A.H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan. "A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis." *Bioresource Technology*, 2012: 124, 470-477.
- Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu. "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research." *Energy Conversion and Management*, 2007: 48, 87–92.
- R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos. "DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers." *Journal of Applied Crystallography*, 1995: 28, 366-367.
- R. K. M. R. Kallury, T. T. Tidwell, D. G. B. Boocock, D. H. L. Chow. "High temperature catalytic hydrogenolysis and alkylation of anisole and phenol." *Canadian Journal of Chemistry*, 1984: 62, 2540-2545.
- R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse, and V. Ponc. "Reactions of Carboxylic Acids on Oxide: 1. Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde." *Journal of Catalysis*, 1997: 168, 255–264 .
- R.-Carvajal, J. "Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data." Noviembre 10, 2014.
file:///C:/Users/68766/Downloads/Introduction_to_the_Program_FULLPROF_Refinement_of.pdf.
- R.P. Anex, A. Aden, F.K. Kazi, J. Fortman, R.M. Swanson, M.M. Wright, J.A. Satrio, R.C. Brown, D.E. Dugaard, A. Platon, G. Kothandaraman, D.D. Hsu, A. Dutta. "Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways." *Fuel*, 2010: 89, S29–S35.
- R.S. Andersen, W. Towers, P. Smith. "Assessing the potential for biomass energy to contribute to Scotland's renewable energy needs." *Biomass and Bioenergy*, 2005: 29, 73-82.

- S. Czernik, A. V. Bridgwater. "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil." *Energy & Fuels*, 2004: 18, 590-598.
- S. De, B. Saha, R. Luque. "Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels." *Bioresource Technology*, 2015: 178, 108-118.
- S. Frabboni, S. D'Addato, V. Grillo, S. Altieri, R. Tondi, S. Valeri. "Structure and stability of nickel/nickel oxide core-shell nanoparticles." *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011: 23, 175003 .
- S.-n. Furukawa, T. Takeguchi, M. Inoue. "Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ Catalysts for Partial Oxidation of Methane." *Journal of Catalysis*, 2001: 202, 14-24.
- T. Wang, X. Zhang, Q. Zhang, L. Chen, Y. Xu, L. Ma. "Effect of calcination temperature of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol ." *Chinese Journal of Catalysis*, 2014: 35, 302-309.
- T. Yamaguchi, K. Tanabe. "Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides." *Catalysis Today*, 1994: 20, 185-197.
- T.-J. Huang, W.-P. Dow, Y.-P. Wang. "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction." *Journal of catalysis*, 1996: 160, 155-170.
- T.V. Choudhary, C.B. Phillips. "Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation." *Applied Catalysis A: General*, 2011: 397, 1-12.
- V.A.Yakovlev, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Yu. Ermakov, D.Yu. Ermakov, V.M. Novopashina, M.Yu. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon. "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel." *Catalysis Today*, 2009: 144, 362-366.
- X. Wang, Z. He. "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading." *Catalysis for Sustainable Energy*, 2013: 1, 28-52.
- Y. Bie, J. Lehtonen, J. Kanervo. "Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling." *Applied Catalysis A: General*, 2016: 526, 183-190.
- Yamaguchi, T. "Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support." *Catalysis Today*, 1994: 20, 199-217.

APENDICE A

Cálculo de velocidad de reacción

Se ha observado que la HDO del fenol sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto a su concentración. Así mismo, la ecuación que describe la velocidad de desaparición del reactivo por cualquier ruta (DDO o HYD) se puede expresar en función de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

$$A = \text{fenol} \tag{A.1}$$

$$r_A = k_{HYD}C_A C_{H_2} + k_{DDO}C_A C_{H_2} \tag{A.2}$$

Donde r_A es la velocidad de consumo del fenol y C_A y C_{H_2} son las concentraciones de las especies adsorbidas. Factorizando las constantes y si se considera expresar en una sola constante global la ecuación A.2 se simplifica de la siguiente manera.

$$r_A = k_{HDO}C_A C_{H_2} \tag{A.3}$$

Ahora bien, el modelo cinético para la HDO de fenol puede formularse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood. Esto ocurre bajo la suposición de que la velocidad de reacción superficial es el paso controlante en la reacción y de que la constante de velocidad de hidrogenación individual del benceno (BEN) es muy baja y aún más en presencia de los compuestos presentes en la HDO del fenol.

$$r_A = \frac{k_A K_A C_A}{1 + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_A C_A} \cdot \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \tag{A.4}$$

Donde r_A es la velocidad de consumo del reactivo; k_A es la constante global de consumo del reactivo; K_A, K_{H_2O} y K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción del reactivo, H_2O y H_2 , y C_A , y C_{H_2} son sus concentraciones correspondientes.

La ecuación A.4 puede simplificarse asumiendo que no existe inhibición por el agua, el hidrógeno se encuentra en exceso y por lo tanto $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ y como el fenol está en concentraciones muy bajas $K_A C_A \ll 1$. Así, la simplificación daría lugar a un producto de la constante global de consumo del reactivo por la constante de equilibrio del reactivo, este producto también se simplifica a una constante total.

$$r_A = k_T C_A \tag{A.5}$$

Ahora bien, en un reactor por lotes:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_T C_A \tag{A.6}$$

Conociendo la concentración al inicio de la reacción, al integrar la ecuación A.6 se obtiene:

$$-\ln(1 - X_A) = k_T t \tag{A.7}$$

Donde X_A es la conversión del fenol, t es el tiempo de reacción y k_T la constante de velocidad de pseudo primer orden.

La velocidad de reacción inicial y la constante de velocidad se evaluaron a partir de los primeros puntos experimentales obtenidos a una hora de comenzada la reacción.

APENDICE B

Determinación de los coeficientes de corrección

Para lograr la separación de los reactivos (fenol) y productos que se obtendrán en la reacción (benceno, ciclohexano y ciclohexeno) se usaron los siguientes flujos de los gases: nitrógeno 30 ml/min, hidrógeno 45 ml/min, aire 476 ml/min. La rampa de calentamiento del horno del cromatógrafo fue de 12.5 °C/min desde 50 °C hasta 300 °C. Los tiempos de retención de los compuestos inyectados fueron los siguientes: benceno, 9.80 min; ciclohexano, 9.99 min; ciclohexeno, 10.31 min; fenol, 15.08 min; hexano, 8.63 min; metilciclopentano, 9.27; ciclohexanona, 14.01 min; ciclohexanol, 13.94 min; decano, 15.63 min; dodecano, 18.38 min. Para la calibración del cromatógrafo de gases ya descrito en el capítulo tres y encontrar los coeficientes de respuesta relativos, se inyectaron soluciones de fenol, benceno, ciclohexano y ciclohexeno usando dodecano como solvente y estándar interno relativo al fenol. Las soluciones difirieron en la concentración molar.

Tabla B.1. Concentración molar.

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4
	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)	(mol/L)
Hexano	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
m-cpntano	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Benceno	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Ciclohexano	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Ciclohexeno	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Ciclohexanona	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Ciclohexanol	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Fenol	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Decano	0.025	0.0125	0.00625	0.003125
Dodecano	4.278	4.330	4.362	4.376

Con estas soluciones fue posible encontrar los coeficientes de respuesta relativos mostrados en la Tabla B. 2.

Tabla B. 2. Coeficientes de respuesta.

	COEF. RESPUESTA
Hexano	2.11
m-<i>cpentano</i>	2.07
Benceno	2.12
Ciclohexano	2.04
Ciclohexeno	2.05
Ciclohexanona	2.81
Ciclohexanol	2.22
Fenol	2.32
Decano	1
Dodecano	0.75



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00116
Matrícula: 2153804723

Estudio del sistema catalítico
NiO-ZrO₂ en la
hidrodesoxigenación (HDO) de
fenol

En la Ciudad de México, se presentaron a las 9:00 horas del día 14 del mes de septiembre del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
DR. JOSE GONZALO HERNANDEZ CORTEZ
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: DAVID ALBERTO PRADO CHAY

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A P R O B A R

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

2
0
0



DAVID ALBERTO PRADO CHAY
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL

DR. JOSE GONZALO HERNANDEZ CORTEZ

SECRETARIA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA