



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS

*“Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores
MoW/SBA-15 (CDTA) sobre la hidrodesoxigenación
de m-cresol, compuesto modelo del bioaceite derivado
de biomasa lignocelulósica”*

Como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN

INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A

I.Q. Élida Camargo Alejos

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ, UMSNH)



Morelia, Michoacán, Junio 2026



CONTENIDO

RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1.	1
INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
JUSTIFICACIÓN	6
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
HIPÓTESIS	9
OBJETIVOS	9
CAPÍTULO 2.	11
MARCO TEÓRICO	11
2. ANTECEDENTES	12
2.1. Biomasa	12
2.2. Bio-aceite	15
2.3. Hidrotratamiento (HDT)	17
2.4. Hidrodeshidrogenación (HDO)	19
2.5. Componentes de un catalizador	21
2.6. Catalizadores para HDO	22
2.7. Selección de metales	25
2.8. Selección de soporte	27
2.9. Soporte SBA-15	31
2.10. Síntesis de soporte SBA-15	33
2.11 Selección de agente quelante (CDTA)	34
2.11.1. Métodos de preparación y punto isoeléctrico del soporte	38
2.11.2. Especiación de los precursores en función del pH	39
2.12. Molécula modelo: m-cresol	40
CAPITULO 3.	43
METODOLOGIA	43



*Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15
(CDTA) sobre la hidrodeshidrogenación de m-cresol, compuesto
modelo del bioaceite derivado de biomasa lignocelulósica*



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
3.1. Preparación de los catalizadores	44
3.2. Caracterización de los catalizadores	47
3.2.1. Fisisorción de N ₂	47
3.2.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)	48
3.2.3. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	49
3.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR)	51
3.2.5. Difracción de rayos-X de ángulo alto	52
3.2.6. Difracción de rayos-X de ángulo bajo	53
3.3. Reacción de HDO de m-cresol	54
CAPITULO 4.	58
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1. Difracción de rayos X de ángulo alto	59
4.1.1. Estimación del tamaño de cristal	62
4.2. Difracción de rayos X de ángulo bajo	64
4.3. Fisisorción de N ₂ (BET)	67
4.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)	72
4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	74
4.6. Desorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	79
4.7. Reacción de HDO de m-cresol	81
CONCLUSIONES	88
REFERENCIAS	91
ANEXOS	100
Anexo A.	100
Anexo B.	103



ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Representación de la biomasa y sus componentes.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.2 Monómeros estructurales básicos de la lignina</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.3. Reacciones presentes en la hidrodeshidrogenación.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.4. Mecanismo de reacción de catalizadores metálicos reducidos.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.5. Estructura esquemática del material SBA-15.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 2.6. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA 15.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2.7. Estructura del ácido 1,2 ciclohexano diamino tetraacético (CDTA)</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.8. Tipos o isómeros de cresoles</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.9. Esquema de reacción para HDO de m-cresol</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.1. Sales precursoras de metales de transición.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.2. Equipo de reducción.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.3. Unidad de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.4. Equipo de reducción a temperatura programada (TPR)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.5. Esquema de la deducción de la ley de Bragg</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.6. Unidad de prueba catalítica</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.7. Diagrama de flujo lógico de la metodología de la investigación</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de bajo ángulo (0-5° 2θ)</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.4.. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro (BJH)</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.6. Perfiles de reducción a temperatura programada (H₂-TPR)</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.7. Difractogramas de rayos X después de TPR</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.8.. Perfiles de desorción de NH₃ (NH₃-TPD)</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.9. Conversión de m-cresol obtenida en la HDO.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.10. Selectividad hacia los principales productos</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.11. Relación de selectividad DDO/HYD</i>	<i>87</i>



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Tipos de pirólisis</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 2.2. Principales compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2.3. Comparación de la actividad y selectividad de distintos metales en la HDO</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 2.4. Comparación de propiedades de soportes catalíticos para HDO.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 2.5. Comparación de materiales mesoporosos ordenados análogos al SBA-15</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 2.6. Constante catalítica de pseudo-primer orden y selectividad</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 2.7. Especie predominante de cada precursor metálico en función del pH</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 3.1. Catalizadores sintetizados.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4.1. Tamaño promedio de cristal (D) de la fase WO₃ (Scherrer).....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4.2. Parámetros estructurales obtenidos del DRX de bajo ángulo</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 4.3. Propiedades texturales.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 4.4. Composición elemental expresada como óxidos (% peso) - XRF</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 4.5. Conversión, rendimiento de desoxigenación y tasas de reacción</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 4.6. Selectividad de productos obtenida en la HDO de m-cresol.....</i>	<i>82</i>



AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirme llegar hasta este punto, por el entorno en el que me ha colocado y por la familia que me ha dado; por sostenerme a lo largo de este camino y darme la fortaleza para concluir esta etapa.

A mis padres, por motivarme siempre a seguir estudiando y por su apoyo incondicional. Su ejemplo y aliento han sido el motor de cada uno de mis logros.

A mi familia y a mis amigos, por acompañarme durante todo este proceso, por su paciencia y por las palabras de ánimo que hicieron más llevadero el camino.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el financiamiento otorgado a través de mi beca de maestría, sin el cual no habría sido posible dedicarme a esta investigación. Asimismo, agradezco a los proyectos SEP-CONACYT-ANUIES-ECOS NORD-322574 y M22P01, CIC-UMSNH 2024-2026 y PICIR-047-C, cuyo apoyo permitió financiar el desarrollo del proyecto con el que se realizó esta tesis.

A la Dra. Cristiane Assumpção Henriques, Coordinadora del Programa de Posgrado en Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ), por recibirnos en su laboratorio en Brasil y facilitar la realización de las pruebas de caracterización.

Al Dr. Fábio Bellot Noronha y al Dr. Lucas Ribeiro Francisco, del Instituto Nacional de Tecnología (INT), Río de Janeiro, Brasil, por su apoyo y disposición para llevar a cabo los análisis de caracterización.

A los técnicos académicos de la UERJ y el INT de Río de Janeiro, por su asistencia técnica en la realización de los análisis de caracterización.

Al Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas y al Dr. Luis J. Rodríguez Castillo, del CIEMAD-IPN, por facilitarnos el uso de su reactor para realizar reacciones de HDS.

Finalmente, agradezco de manera especial a mi asesor, el Dr. Rafael Huirache Acuña, por su guía, dedicación y confianza a lo largo de todo el proyecto, y por compartir su conocimiento y experiencia, fundamentales para la culminación de este trabajo.

Asimismo, extendo mi reconocimiento a los miembros de mi mesa sinodal, por su disposición, tiempo y observaciones, que contribuyeron a enriquecer y fortalecer el presente trabajo.



RESUMEN

Presentado por **Élida Camargo Alejos (FIQ-UMSNH)**

Dirigido por **Rafael Huirache Acuña (FIQ-UMSNH)**

Morelia, Michoacán de Ocampo. 2026

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE PROMOTOR Ni EN CATALIZADORES MoW/SBA-15 (CDTA) SOBRE LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL, COMPUESTO MODELO DEL BIOACEITE DERIVADO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

En este trabajo de investigación se estudia el efecto de la cantidad de promotor en catalizadores trimetálicos NiMoW soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15, utilizando ácido trans-1,2-ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA) como agente quelante, en la reacción de hidrogenación (HDO) de m-cresol. El objetivo principal es evaluar la influencia de la variación en la concentración de níquel sobre la actividad catalítica y la selectividad del sistema en la eliminación de compuestos oxigenados presentes en el bioaceite derivado de biomasa lignocelulósica.

Las pruebas catalíticas de HDO se realizaron en un reactor continuo, bajo condiciones comparables a las empleadas en procesos industriales de hidrotratamiento. Se prepararon cuatro catalizadores: tres de ellos con formulación trimetálica (NiMoW), manteniendo constantes las cargas de MoO₃ (6 % p/p) y WO₃ (9.7 % p/p), y variando la concentración de NiO entre 1.5 %, 3 % y 4.5 % p/p; el catalizador de referencia fue bimetalico (MoW), sin la incorporación de níquel, para comparar el efecto del promotor. La incorporación de las fases activas se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente por llenado de poro. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante difracción de rayos X de ángulo bajo, difracción de rayos X de ángulo alto, fisisorción de N₂, fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃).

Palabras clave: Catalizadores trimetálicos, hidrogenación, m-cresol, SBA-15, promotor.



ABSTRACT

Presented by **Élida Camargo Alejos**

Research Advisor: **Rafael Huirache Acuña**

Morelia, Michoacán de Ocampo. 2026

EFFECT OF THE Ni PROMOTER AMOUNT ON MoW/SBA-15 (CDTA) CATALYSTS FOR THE HYDRODEOXYGENATION OF M-CRESOL, A MODEL COMPOUND OF BIO-OIL DERIVED FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

In this research work, the effect of the promoter amount in trimetallic NiMoW catalysts supported on mesoporous silica SBA-15, using trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) as a chelating agent, was studied in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of m-cresol. The main objective was to evaluate the influence of nickel concentration variation on the catalytic activity and selectivity of the system during the removal of oxygenated compounds present in bio-oil derived from lignocellulosic biomass.

The catalytic HDO tests were carried out in a continuous-flow reactor under conditions comparable to those used in industrial hydrotreatment processes. Four catalysts were prepared: three of them with a trimetallic formulation (NiMoW), keeping the MoO₃ (6 wt%) and WO₃ (9.7 wt%) loadings constant while varying the NiO concentration between 1.5, 3, and 4.5 wt%; the reference catalyst was bimetallic (MoW), prepared without nickel incorporation, in order to assess the effect of the promoter. The active phases were incorporated by incipient wetness impregnation.

The catalysts were characterized by wide-angle X-ray scattering, small-angle X-ray scattering, N₂ physisorption (BET), X-ray fluorescence (XRF), temperature-programmed reduction (TPR), and ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD).

Keywords: *Trimetallic catalysts, hydrodeoxygenation, m-cresol, SBA-15, promoter.*



CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles representa uno de los mayores retos de la industria energética y de la comunidad científica mundial. La creciente demanda global de combustibles, aunada a regulaciones ambientales cada vez más estrictas respecto a emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes, impulsa la búsqueda de tecnologías avanzadas para la producción de derivados renovables con menor huella de carbono (Song, 2003; Speight, 2014). En este contexto, la valorización de la biomasa lignocelulósica surge como una alternativa prometedora no solo para la obtención de biocombustibles capaces de sustituir parcial o totalmente a los combustibles fósiles, sino también para la generación de productos plataforma que puedan emplearse como materia prima en la síntesis de químicos, solventes y materiales provenientes de recursos renovables. La producción de combustibles constituye una posible aplicación y una motivación relevante, así el presente trabajo representa principalmente un acercamiento científico para comprender y mejorar la conversión catalítica del bio-aceite, sentando bases para su futura integración tanto en el sector energético como en la industria química sostenible.

La biomasa lignocelulósica corresponde a los residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes que conforman la estructura básica de tallos, hojas y otros tejidos vegetales. A diferencia de los cultivos energéticos dedicados (como la caña de azúcar o el maíz), este tipo de biomasa puede obtenerse a partir de desechos agroindustriales, residuos forestales, bagazo de caña, paja de trigo, aserrín e incluso residuos municipales de origen vegetal, lo que la convierte en una materia prima abundante, económica y no competitiva con la producción de alimentos (Bridgwater, 2012). La conversión de biomasa lignocelulósica en combustibles líquidos renovables representa una estrategia clave para diversificar la matriz energética y fomentar una economía circular, reduciendo los impactos ambientales y fortaleciendo la seguridad energética (Mortensen y col., 2011).

Uno de los métodos más viables para transformar la biomasa lignocelulósica en biocombustibles es la pirólisis rápida, proceso termoquímico que descompone la materia orgánica en ausencia de oxígeno



a temperaturas de 400–600 °C, generando un bio-oil (aceite pirolítico) rico en oxígeno y compuestos fenólicos (Mohan y col., 2006). Sin embargo, este bio-oil posee propiedades inadecuadas para su uso directo como combustible, debido a su alta acidez, inestabilidad térmica y tendencia a la polimerización. Por ello, es indispensable someterlo a procesos de hidrotratamiento, dentro de los cuales la hidrodeshidrogenación (HDO) es crucial para eliminar los grupos oxigenados y mejorar la calidad del aceite pirolítico resultante (Lestari y col., 2010).

Además, la desoxigenación profunda obtenida mediante HDO no solo habilita el uso del bio-oil como combustible renovable, sino que transforma este residuo lignocelulósico en una mezcla de hidrocarburos comparable al petróleo convencional después de pasar por varios procesos de hidrotratamiento. De este modo, el bio-aceite hidrotratado puede emplearse tanto como biocombustible drop-in (diésel y combustible de aviación) como también como materia prima para la industria petroquímica renovable en la producción de lubricantes, solventes, ceras y monómeros para polímeros, es decir, como producto plataforma. Por lo tanto, optimizar la HDO constituye un paso clave no solo para el sector transporte, sino también para el desarrollo de biorrefinerías capaces de sustituir progresivamente al petróleo fósil en múltiples cadenas de valor.

Entre los compuestos representativos del bioaceite se encuentran los fenoles y cresoles, moléculas aromáticas derivadas principalmente de la despolimerización de la lignina, que constituyen aproximadamente el 15–30 % p/p del contenido total del aceite pirolítico. El m-cresol es uno de estos compuestos modelo ampliamente utilizado en estudios de HDO, ya que su estructura aromática y grupo hidroxilo son característicos de los fenólicos presentes en bio-oils reales (Prins, 2012). Por lo tanto, su conversión eficiente es esencial para mejorar la estabilidad, el poder calorífico y la compatibilidad de los biocombustibles con la infraestructura de refinación y transporte existente (Grange & Delmon, 2001).

Para llevar a cabo la HDO de m-cresol y otros compuestos fenólicos, se han desarrollado diversos sistemas catalíticos basados en metales de transición como molibdeno (Mo), tungsteno (W) y níquel (Ni), soportados sobre materiales de alta área superficial específica. Los catalizadores trimetálicos NiMoW han mostrado propiedades superiores a sus análogos bimetálicos en hidrotratamiento: en la hidrodeshidrogenación profunda de dibenzotiofeno, Huirache-Acuña y col. (2013) demostraron que el



NiMoW soportado en SBA-15 es más activo que los sistemas NiMo y NiW, debido a la mayor dispersión de la fase activa que aporta la combinación de los tres metales.

En cuanto al efecto de la cantidad de níquel en sistemas NiMoW para la conversión de fenoles, Wang y col. (2013) reportaron, sobre catalizadores NiMoW no soportados en la HDO de 4-metilfenol, que el contenido de Ni modifica de manera determinante la actividad y la selectividad del sistema. Para la HDO específica de m-cresol a tolueno sobre soportes mesoporosos, la evidencia disponible corresponde principalmente a sistemas de metales base reducidos: Deplazes y col. (2024) alcanzaron una selectividad a tolueno cercana al 85% con catalizadores bimetalicos Ni-Cu/SBA-15, mientras que Hsu, Jiang y Lin (2018) mostraron el papel del segundo metal (Mo, W o Fe) en la promoción de la ruta de desoxigenación directa (DDO) en la conversión de cresol. Estos antecedentes establecen la relevancia del sistema NiMoW/SBA-15 como plataforma catalítica y motivan el estudio sistemático del efecto de la cantidad de promotor Ni sobre la actividad y la selectividad en la HDO de m-cresol, aspecto aún no abordado de forma sistemática en la literatura para este sistema.

Además, el uso de soportes mesoporosos como sílice SBA-15, caracterizada por su estructura hexagonal ordenada y canales de tamaño uniforme, mejora la dispersión de los metales y la accesibilidad de reactivos a los sitios activos (Taguchi y Schuth, 2005).

Un factor determinante en la eficiencia de estos catalizadores es la cantidad de promotor, en este caso el níquel. Un contenido óptimo de Ni maximiza la generación de fases activas y sitios de hidrogenación, mientras que excesos o deficiencias pueden conducir a la formación de fases inertes o a una pobre dispersión metálica, reduciendo la actividad y selectividad del catalizador (Grange & Delmon, 2001). Para mejorar la incorporación de metales y garantizar una distribución homogénea, se utilizan agentes quelantes como el ácido trans-1,2-ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA), que estabiliza los iones metálicos en solución, minimizando la formación de aglomerados durante la impregnación del soporte (García y col., 2002).

Estudios previos han mostrado que el empleo de agentes quelantes como CDTA en la síntesis de catalizadores NiMoW/SBA-15 puede mejorar significativamente la actividad catalítica en procesos de hidrotratamiento, al favorecer una dispersión uniforme y una interacción controlada metal-soporte



*Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15
(CDTA) sobre la hidrodeshidrogenación de m-cresol, compuesto
modelo del bioaceite derivado de biomasa lignocelulósica*



Capítulo 1. Introducción

(Van Dillen y col., 2003; Sun y col., 2006). Sin embargo, todavía existe una brecha en la comprensión detallada del impacto que tiene la variación de la cantidad de promotor sobre la estructura, la generación de sitios activos y el rendimiento catalítico en reacciones específicas de HDO de compuestos fenólicos modelo como el m-cresol.



JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energías sostenibles y la necesidad de disminuir la dependencia de combustibles fósiles han impulsado la investigación en bioaceites derivados de biomasa lignocelulósica como alternativa renovable al petróleo. Sin embargo, los bioaceites presentan un elevado contenido de compuestos oxigenados, entre ellos fenoles, cresoles y derivados de guayacol, responsables de su inestabilidad química, baja densidad energética y escasa compatibilidad con motores e infraestructura de refinación convencionales. En consecuencia, la mejora de la calidad del bioaceite mediante procesos catalíticos de hidrodeshidrogenación (HDO) constituye un desafío técnico clave para su implementación a escala industrial (Bridgwater, 2012; Mortensen y col., 2011).

Para la HDO de compuestos fenólicos modelo como el m-cresol, los catalizadores más estudiados históricamente han sido sistemas sulfurados de CoMo y NiMo soportados en alúmina, heredados de la hidrosulfuración (HDS) industrial. No obstante, estos catalizadores presentan limitaciones importantes en HDO: requieren la co-alimentación de agentes sulfurantes (H_2S) para mantener su fase activa, condición insostenible con bio-oils libres de azufre, ya que se desactivan en presencia del agua generada durante la reacción, y su uso contamina el producto final con compuestos azufrados (Furimsky, 2000; Yakovlev y col., 2009). Estas limitaciones justifican la búsqueda de sistemas catalíticos alternativos específicamente diseñados para operar bajo las condiciones de HDO.

En este contexto, los catalizadores de metales base soportados han surgido como una alternativa para la HDO sin necesidad de azufre. Bajo activación en hidrógeno, el níquel aporta la función hidrogenante, mientras que metales o fases oxofílicas asociadas (Mo,W) favorecen la activación y la ruptura del enlace C-O por la ruta de desoxigenación directa (DDO) que produce preferentemente tolueno a partir del m-cresol con menor consumo de hidrógeno que la hidrogenación completa del anillo. Esta sinergia ha sido demostrada en sistemas bimetalicos de metales base soportados en sílice mesoporosa; Deplazes y col (2024) obtuvieron una selectividad a tolueno cercana al 85% en Ni-Cu/SBA-15, y Hsu, Jiang y Lin (2018) evidenciaron que la presencia de un segundo metal oxofílico (Mo o W) incrementa la selectividad hacia la ruta de DDO en la conversión de cresol. Para el sistema trimetalico NiMoW, su superioridad está documentada principalmente en hidrosulfuración



(Huirache-Acuña y col., 2013), mientras que el efecto del contenido de Ni sobre la HDO de un metilfenol fue establecido por Wang y col. (2013). El comportamiento del sistema NiMoW/SBA-15 en estado reducido para la HDO de m-cresol no ha sido reportado de forma sistemática, lo que constituye precisamente el objeto del presente trabajo. El soporte SBA-15, por su estructura mesoporosa ordenada, su elevada área superficial específica (600-1000 m²/g) y sus canales uniformes de 5-15 nm, favorece la dispersión de las fases metálicas y la accesibilidad de moléculas voluminosas a los sitios activos, con ventajas frente a soportes tradicionales como la γ -Al₂O₃ (Taguchi y Schuth, 2005; Huirache-Acuña y col., 2013).

Un factor determinante en la eficiencia del sistema NiMoW/SBA-15 es el método de preparación, en particular el uso de agentes quelantes durante la impregnación. El ácido trans-1,2-ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA) es un ligante hexadentado que forma complejos de alta estabilidad con los iones Ni²⁺, Mo⁶⁺ y W⁶⁺ en solución. Al retener los metales en forma de complejos solubles durante la impregnación y el secado, el CDTA retrasa la precipitación de hidróxidos metálicos sobre el soporte, evita la segregación temprana de fases y promueve una distribución más homogénea de los metales en la superficie del SBA-15 antes de la calcinación (Van Dillen y col., 2003; Sun y col., 2006). Esto se traduce directamente en una mayor dispersión de las fases activas tras la reducción, mayor densidad de sitios bifuncionales Ni⁰-Mo_xC_γ/W_xC_γ por unidad de área, y menor formación de agregados metálicos inactivos. Estudios con agentes quelantes en catalizadores de hidrotratamiento han demostrado consistentemente que esta mejora en la dispersión se correlaciona con incrementos significativos en la actividad catalítica (Klimova y col., 2013; Huirache-Acuña y col., 2013). En particular, Camargo (2023) reportó que el uso de CDTA en catalizadores NiMoW/SBA-15 mejora la dispersión metálica y la actividad en HDS de dibenzotiofeno respecto a los mismos catalizadores preparados con ácido cítrico o ácido málico, resultado que establece una base concreta para extender el uso de CDTA a la síntesis de catalizadores para HDO, donde el control de la dispersión es igualmente crítico para maximizar la selectividad hacia productos desoxigenados de alto valor (Wang y col., 2013).

Sin embargo, a pesar de los avances en el conocimiento de estos sistemas, existe aún una brecha significativa en la comprensión del efecto específico de la cantidad de promotor Ni sobre la estructura, la generación de fases activas y el rendimiento catalítico en HDO de m-cresol, cuando el sistema se



prepara con CDTA. Un contenido insuficiente de Ni puede limitar la formación de la interfaz $\text{Ni}^0\text{-Mo}_x\text{C}_\gamma/\text{W}_x\text{C}_\gamma$ necesaria para la activación del hidrógeno, mientras que un exceso puede conducir a la formación de partículas grandes de Ni^0 o a la segregación de fases, disminuyendo la sinergia trimetálica y, con ella, la selectividad hacia tolueno (Bartholomew y Farrauto, 2006). Determinar la cantidad óptima de Ni promotor en presencia de CDTA, y caracterizar su efecto sobre la dispersión, reducibilidad y desempeño catalítico, constituye por lo tanto una contribución original que no ha sido abordada sistemáticamente en la literatura para este sistema específico, y que tiene implicaciones prácticas directas para el diseño racional de catalizadores de HDO orientados a la valorización de bioaceites de biomasa lignocelulósica.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La transición hacia fuentes de energía sostenibles ha impulsado el interés en los bioaceites derivados de biomasa lignocelulósica como alternativa renovable al petróleo; sin embargo, su elevado contenido de compuestos oxigenados provoca inestabilidad, baja densidad energética y escasa compatibilidad con la infraestructura de refinación convencional, lo que hace indispensable su mejoramiento mediante hidrogenodesoxigenación (HDO). Los catalizadores trimetálicos NiMoW soportados en SBA-15 han mostrado un desempeño superior al de sus análogos bimetálicos en hidrotratamiento (Huirache-Acuña y col., 2013), y el contenido de níquel se ha identificado como una variable determinante de la actividad y selectividad en la HDO de metilfenoles (Wang y col., 2013); no obstante, su comportamiento para la HDO de m-cresol depende de dos factores de síntesis que no han sido estudiados de forma conjunta en esta reacción: el uso de agentes quelantes y la cantidad de promotor metálico. Respecto al primero, la preparación convencional por impregnación incipiente tiende a generar una distribución heterogénea de las fases metálicas, ya que los iones Ni^{2+} , Mo^{6+} y W^{6+} precipitan como hidróxidos a velocidades distintas, formando agregados y zonas pobres de metal; el uso de CDTA mitiga este problema al formar complejos estables con los tres iones en solución, retrasando y homogeneizando su deposición sobre el SBA-15, lo que se traduce en una mayor dispersión y densidad de sitios activos (Van Dillen y col., 2003; Sun y col., 2006). Respecto al segundo factor, la cantidad de Ni ejerce un efecto no lineal sobre la estructura y la actividad: un contenido insuficiente limita la formación de los sitios activos necesarios para la activación del



hidrógeno, mientras que un exceso favorece la formación de partículas grandes de Ni o fases segregadas de NiO que no participan en la sinergia trimetálica y pueden bloquear los canales mesoporosos, disminuyendo el área accesible y la selectividad hacia tolueno (Bartholomew y Farrauto, 2006). Existe, por lo tanto, una cantidad óptima de Ni que maximiza el balance entre hidrogenación y desoxigenación directa; sin embargo, dicho óptimo no ha sido determinado para el sistema NiMoW/SBA-15 preparado con CDTA y evaluado en la HDO de m-cresol, lo que constituye una brecha que limita el diseño racional de estos catalizadores y justifica estudiar de manera sistemática la influencia del contenido de níquel, correlacionando las propiedades fisicoquímicas con la actividad y la selectividad catalítica.

HIPÓTESIS

La variación controlada de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15, adicionados con agente quelante CDTA, mejorará significativamente la dispersión de las fases activas y la interacción metal-soporte, incrementando la conversión de *m*-cresol y favoreciendo la selectividad hacia productos desoxigenados en el proceso de hidrodeshidrogenación.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15 adicionados con CDTA sobre la conversión de m-cresol en la reacción de hidrodeshidrogenación, con el propósito de mejorar la formulación catalítica orientada al mejoramiento de bioaceites.

Objetivos particulares

1. Sintetizar catalizadores NiMoW/SBA-15 adicionados con agente quelante CDTA variando sistemáticamente la cantidad de promotor (Ni).
 - Determinar el método de síntesis adecuado para variar la cantidad de promotor.



2. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores modificados mediante técnicas avanzadas, como difracción de rayos X de ángulo bajo, difracción de rayos X de ángulo alto, fisisorción de N₂, fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR) y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD de NH₃).
3. Evaluar el desempeño de los catalizadores en la HDO de m-cresol bajo condiciones controladas de reacción y obtener información sobre la conversión de m-cresol y la selectividad en la formación de productos.
 - Realizar pruebas de HDO de m-cresol en un reactor continuo bajo condiciones de operación adecuadas.
 - Medir la conversión de m-cresol y la selectividad hacia productos deseados.
 - Comparar el desempeño catalítico entre los catalizadores con diferentes proporciones de promotor.
 - Identificar tendencias en la conversión de m-cresol y la selectividad en función de la cantidad de promotor.
4. Establecer la relación entre la cantidad de promotor, las propiedades fisicoquímicas y el desempeño catalítico, identificando la formulación óptima que maximice la conversión de m-cresol y la selectividad hacia productos desoxigenados.



CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO



2. ANTECEDENTES

2.1. Biomasa

La búsqueda de fuentes de energía sostenibles representa un gran desafío para la comunidad científica a nivel global. Este interés se fundamenta, en la necesidad urgente de mitigar las emisiones descontroladas de gases de efecto invernadero, responsables directos del fenómeno del calentamiento global y de la creciente crisis climática (IPCC,2014).

La biomasa ha emergido como una alternativa viable, estratégica y renovable, posicionándose como una de las fuentes de energía más abundantes y versátiles del planeta (Toor y col., 2011). La biomasa, en particular aquella de origen lignocelulósico, derivada de residuos agrícolas, forestales y agroindustriales, posee un elevado potencial para sustituir parcial o totalmente a los combustibles fósiles en la producción de energía, productos químicos y biocombustibles de segunda generación (De Caprariis y col., 2017).

Este tipo de biomasa no compite directamente con la producción de alimentos y puede aprovechar residuos de cultivos como maíz, sorgo, agave, caña de azúcar y especies forestales ampliamente disponibles en regiones rurales y semiáridas de México.

La biomasa lignocelulósica está constituida principalmente por tres componentes estructurales: celulosa (35–50%), hemicelulosa (15–25%) y lignina (15–30%), además de pequeñas proporciones de extractivos y cenizas (Bulushev & Ross, 2011; Rocha y col., 2004). La proporción relativa de estos tres componentes varía según el tipo de biomasa y sus condiciones de origen (edad, especie, manejo), lo que influye significativamente en el rendimiento, la reactividad térmica y la calidad del bioaceite y otros productos derivados durante los procesos de conversión termoquímica (De Caprariis y col., 2017). La **Figura 2.1** muestra los principales componentes de la biomasa lignocelulósica.

La celulosa es un polisacárido lineal de alto peso molecular con una estructura cristalina altamente ordenada, que le otorga resistencia mecánica y baja reactividad sin pretratamiento. La hemicelulosa,



por su parte, es una mezcla amorfa y ramificada de polímeros que contiene azúcares de cinco y seis carbonos (pentosas y hexosas), y se degrada a temperaturas menores que la celulosa. Finalmente, la lignina es un polímero aromático tridimensional complejo, rico en unidades de fenilpropano, que actúa como un pegamento natural entre las fibras vegetales y es el biopolímero más resistente a la degradación térmica y biológica (Silveira y col., 2015).

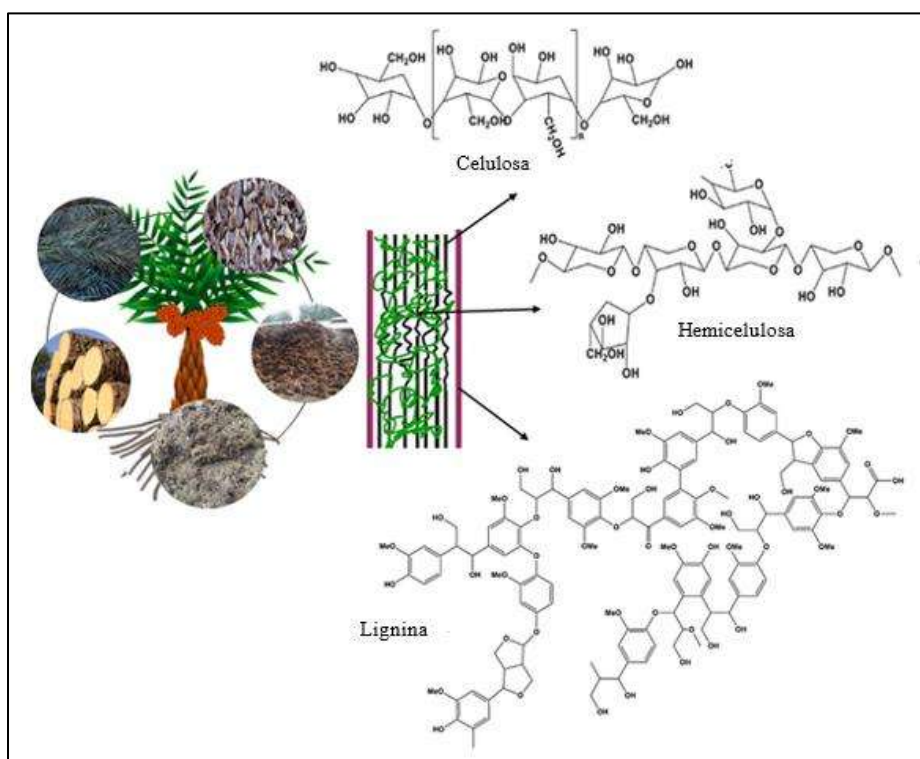


Figura 2.1. Representación de la biomasa y sus componentes (Madusari y col., 2022).

De los tres componentes, la lignina es la más resistente térmicamente, descomponiéndose generalmente entre 280 °C y 500 °C (Bu y col., 2012). Durante su descomposición, se generan diversos compuestos fenólicos y aromáticos con alto valor agregado, que son objeto de interés en investigaciones sobre biorefinerías. La lignina se forma a partir de tres monómeros estructurales básicos, derivados del alcohol p-cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico, correspondiendo a las unidades fenilpropanicas phidroxifenil, guayacil y siringil respectivamente



(Chávez-Sifontes & Domine, 2013). En la **figura 2.2** se muestran los monómeros estructurales básicos de la lignina, las cuales determinan la estructura y reactividad de la lignina según la fuente vegetal.

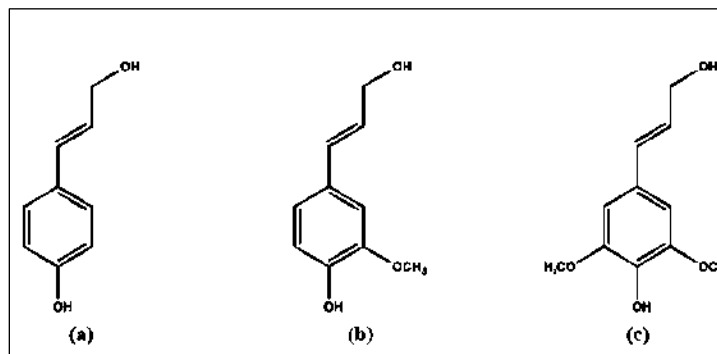


Figura 2.2. Monómeros estructurales básicos de la lignina (a) alcohol p-cumarílico (Unidad p-hidroxifenilo), (b) alcohol coniferílico (Unidad guayacilo), (c) alcohol sinapílico (Unidad siríngilo) (Chávez-Sifontes & Domine, 2013)

La biomasa lignocelulósica puede ser transformada en biocombustibles líquidos, sólidos o gaseosos mediante diversas rutas de conversión termoquímica, entre las cuales destaca la pirólisis, un proceso de degradación térmica llevado a cabo en atmósferas inertes (sin oxígeno) que permite la producción de bioaceite, carbón vegetal (biochar) y gases combustibles (Bridgwater, 2012). El bioaceite puede ser posteriormente sometido a procesos de upgrading catalítico, como la hidroxidesoxigenación, para obtener combustibles líquidos de mayor calidad y estabilidad; el carbón vegetal puede emplearse como material adsorbente o como fuente de energía sólida; mientras que los gases combustibles generados (principalmente CO, H₂, CH₄ y CO₂) pueden ser aprovechados para la generación de calor o electricidad dentro del mismo proceso, contribuyendo a su autosuficiencia energética.

La pirólisis implica reacciones complejas de despolimerización, fragmentación y condensación que afectan a los tres principales polímeros de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina). Dependiendo de las condiciones operativas, se clasifica en pirólisis lenta, rápida y flash (**Tabla 2.1**). En la pirólisis lenta, que se realiza a temperaturas moderadas (300–500 °C) y con largos tiempos de residencia (minutos a horas), se favorece la producción de carbón. Por otro lado, en la pirólisis rápida, que



emplea temperaturas más altas (450–600 °C) y tiempos de residencia muy cortos (segundos), se maximiza la generación de bioaceite, el cual puede ser utilizado directamente como combustible o como materia prima para la obtención de productos químicos mediante procesos de upgrading (Demirbas & Arin, 2002). Finalmente, la pirólisis flash opera a temperaturas elevadas (>700 °C) y con tiempos de residencia extremadamente breves (menores a 1 s), lo que promueve una mayor formación de gases combustibles y una reducción significativa del contenido de alquitrán y biochar en los productos finales.

Tabla 2.1. Tipos de pirólisis (adaptado de Bridgwater, 2012; Demirbas, 2002).

Tipo de proceso	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia	Líquidos (%)	Sólidos (%)	Gases (%)
Pirólisis lenta	300-500	min-horas	20-35	30-40	25-35
Pirólisis rápida	450-550	~1-2 s	60-75	10-20	15-25
Pirólisis flash	600-1000	< 1 s	10-30	< 10	60-80
Torrefacción	200-300	10-60 min	< 10	~ 70-80	~20
Gasificación	750-900	segundos	< 10	< 15	>75

2.2. Bio-aceite

El bio-aceite es un líquido oscuro, viscoso y de composición extremadamente compleja, resultado de la pirólisis térmica de biomasa lignocelulósica. Su aspecto es característico de los líquidos pesados derivados de procesos térmicos, y contiene más de 300 compuestos identificables, generados a partir de las reacciones de fragmentación y despolimerización de los tres principales componentes de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina (Mohan y col., 2006).

La descomposición térmica de celulosa y hemicelulosa origina principalmente compuestos oxigenados como azúcares, aldehídos, ácidos carboxílicos y furanos, mientras que la lignina contribuye mayormente con fenoles, guayacoles y siringoles como se observa en la **Tabla 2.2**. Además de estos compuestos orgánicos, el bio-aceite contiene una fracción significativa de agua (entre 15% y 30% en masa), cuyo contenido depende de la humedad de la materia prima y de las



condiciones de operación del proceso de pirólisis (Bridgwater, 2003; Bu y col., 2012). Esta elevada cantidad de agua, junto con la fuerte presencia de compuestos oxigenados, impacta negativamente en las propiedades fisicoquímicas del bio-aceite.

Tabla 2.2. Principales compuestos oxigenados presentes en el bio-aceite (adaptado de Bridgwater, 2012; Mohan y col., 2006).

Grupo químico	Compuesto	Grupo funcional característico	Origen en biomasa
Fenoles simples	Fenol	Ar- OH	Lignina
	Cresoles (o-, m-, p-)	Ar- OH, CH ₃	Lignina
	Xilenoles	Ar- OH, (CH ₃) ₂	Lignina
Guayacoles	Guayacol	Ar- OH, OCH ₃	Lignina (G)
	4-metilguayacol	Ar- OH, OCH ₃ , CH ₃	Lignina
	4-vinilguayacol	Ar- OH, OCH ₃ , C=C	Lignina
Siringoles	Siringol	Ar- OH, (OCH ₃) ₂	Lignina (S)
	Derivados de siringol	Ar- OH, (OCH ₃) ₂ , R	Lignina
Fenoles funcionalizados	Eugenol	Ar- OH, (OCH ₃), cadena alílica	Lignina
	Vainillina	Ar- CHO, OCH ₃ , OH	Lignina
Aldehídos	Formaldehído	-CHO	Celulosa/hemicelulosa
	Furfural	Anillo furano, -CHO	Hemicelulosa
Cetonas	Acetona	C=O	Celulosa
	Ciclopentanona	C=O cíclico	Celulosa
Ácidos carboxílicos	Ácido acético	-COOH	Hemicelulosa
	Ácido fórmico	-COOH	Celulosa
Furanos	5-hidroximetilfurfural	Furano + OH + CHO	Celulosa
Alcoholes	Metanol	-OH	Lignina

Entre las principales desventajas del bio-aceite como fuente de energía directa se encuentran su alta acidez (pH 2–3), inestabilidad térmica y química, alta viscosidad, bajo poder calorífico (16–19



MJ/kg) y pobre miscibilidad con combustibles fósiles convencionales (Saidi y col., 2014). Estas características dificultan su almacenamiento, transporte y uso industrial, limitando severamente su integración en la infraestructura energética actual (Huber y col., 2006).

A pesar de estas limitaciones, el bio-aceite sigue siendo una alternativa energética con un impacto ambiental considerablemente menor que el de los combustibles fósiles tradicionales. Su huella de carbono ha sido estimada en solo un 15–18% respecto a la de los derivados del petróleo. Sin embargo, para que el bio-aceite pueda ser valorizado como sustituto viable de los combustibles fósiles, es necesario un tratamiento profundo que reduzca su contenido de oxígeno y mejore sus propiedades fisicoquímicas.

La eliminación de oxígeno mediante hidrodeshidrogenación (HDO) incrementa el poder calorífico al transformar compuestos oxigenados en hidrocarburos, disminuye la acidez al remover ácidos orgánicos y fenoles, mejora la estabilidad térmica y química al evitar reacciones de envejecimiento, reduce la viscosidad y aumenta la miscibilidad con combustibles fósiles, además de evitar fenómenos de corrosión y desactivación de catalizadores en etapas posteriores de refinado. De esta forma, la HDO no solo permite obtener fracciones hidrocarbonadas aptas para su uso como biocombustibles drop-in, sino que habilita al bio-aceite como producto plataforma para la industria química, al generar mezclas de hidrocarburos estables y controlables que pueden servir como materia prima para la producción de solventes, lubricantes, ceras y monómeros renovables.

2.3. Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) constituye uno de los procesos catalíticos más importantes en el refinado de petróleo y en la mejora de fracciones derivadas de biomasa. Se basa en el tratamiento de corrientes orgánicas en presencia de hidrógeno y un catalizador sólido, bajo condiciones controladas de temperatura y presión, con el propósito de eliminar impurezas heteroatómicas y mejorar las propiedades fisicoquímicas de los combustibles líquidos (Alonso y col., 2005). Este proceso puede aplicarse a una amplia variedad de corrientes (solventes, destilados ligeros, medios y pesados, así



como residuos) y resulta esencial para cumplir con las regulaciones ambientales orientadas a la reducción de contaminantes.

Durante el HDT se llevan a cabo principalmente dos reacciones: hidrogenación e hidrogenólisis. En la hidrogenación, los compuestos insaturados (olefinas, aromáticos y dienos) se saturan con hidrógeno, mejorando la estabilidad térmica y química del producto final. En la hidrogenólisis, se rompen los enlaces carbono–heteroátomo (C–S, C–N, C–O, C–metal), eliminando azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de H_2S , NH_3 , H_2O o sulfuros metálicos, respectivamente. Dado que todas estas reacciones son fuertemente exotérmicas, el control de la temperatura en el lecho catalítico es esencial para evitar desactivación prematura del catalizador o pérdida de selectividad hacia los productos deseados.

El HDT agrupa una serie de procesos interrelacionados, entre los que destacan:

- Hidrodesulfurización (HDS): elimina el azufre de compuestos organosulfurados, produciendo H_2S y generando hidrocarburos con menor punto de ebullición.
- Hidrodesnitrógenación (HDN): transforma los compuestos nitrogenados en amoníaco (NH_3), evitando la desactivación catalítica y la formación de coque.
- Hidrodesmetalización (HDM): remueve metales como níquel y vanadio presentes en el crudo, que pueden depositarse en los catalizadores como sulfuros y bloquear los poros activos (Gosselink, J.W. 1998).
- Hidrodesoxigenación (HDO): elimina oxígeno en forma de agua y representa un paso clave en el tratamiento de fracciones ricas en compuestos oxigenados, como los bioaceites.

Si bien el HDT se desarrolló originalmente para el procesamiento de fracciones fósiles, su adaptación al tratamiento de bioaceites plantea nuevos retos catalíticos. A diferencia del petróleo, el bioaceite se caracteriza por su alta acidez, baja estabilidad térmica y elevada proporción de compuestos oxigenados, lo que demanda catalizadores con propiedades distintas a las utilizadas tradicionalmente. En este contexto, la hidrodeshidrogenación (HDO) se ha consolidado como la reacción central dentro del hidrotratamiento de biomasa, al ser la principal responsable de reducir el contenido de oxígeno y convertir el bioaceite en una mezcla de hidrocarburos más estable y energéticamente densa.



2.4. Hidrodeshidrogenación (HDO)

La hidrodeshidrogenación (HDO) es una reacción específica dentro del proceso de hidrotratamiento, orientada a la eliminación del oxígeno presente en los compuestos orgánicos mediante su conversión en agua, en presencia de hidrógeno y de un catalizador activo (Furimsky, 2000). Su importancia radica en que el alto contenido de oxígeno del bioaceite (en comparación con el petróleo) provoca inestabilidad térmica, acidez elevada y una baja miscibilidad con los hidrocarburos fósiles (Ahmad, 2010; Teles, 2015).

Durante la reacción de HDO, la disminución del contenido de oxígeno en los aceites pirolíticos ocurre a través de diversos mecanismos, entre los que destacan la hidrogenación de enlaces carbono-oxígeno, la ruptura de enlaces C-O, y por formación de enlaces C-H. Estos procesos implican la saturación de grupos carbonilo y, en algunos casos, de estructuras aromáticas, lo que puede dar lugar a reacciones adicionales como hidrogenólisis, craqueo de enlaces carbono-carbono, isomerización e hidratación. Es por ello que el catalizador desempeña un papel fundamental, ya que debe proporcionar una adecuada actividad hidrogenante, alta selectividad hacia la desoxigenación y estabilidad bajo condiciones severas de operación.

Desde el punto de vista de eficiencia del proceso, la eliminación directa del oxígeno resulta preferible frente a una hidrogenación excesiva, ya que nos permite reducir el consumo de hidrogeno y preservar, en mayor medida, el carácter aromático de los productos, lo cual resulta en un mayor número de octano. Además, la HDO contribuye a incrementar la densidad energética, mejorar la estabilidad del combustible y disminuir su viscosidad (Wang y col., 2013).

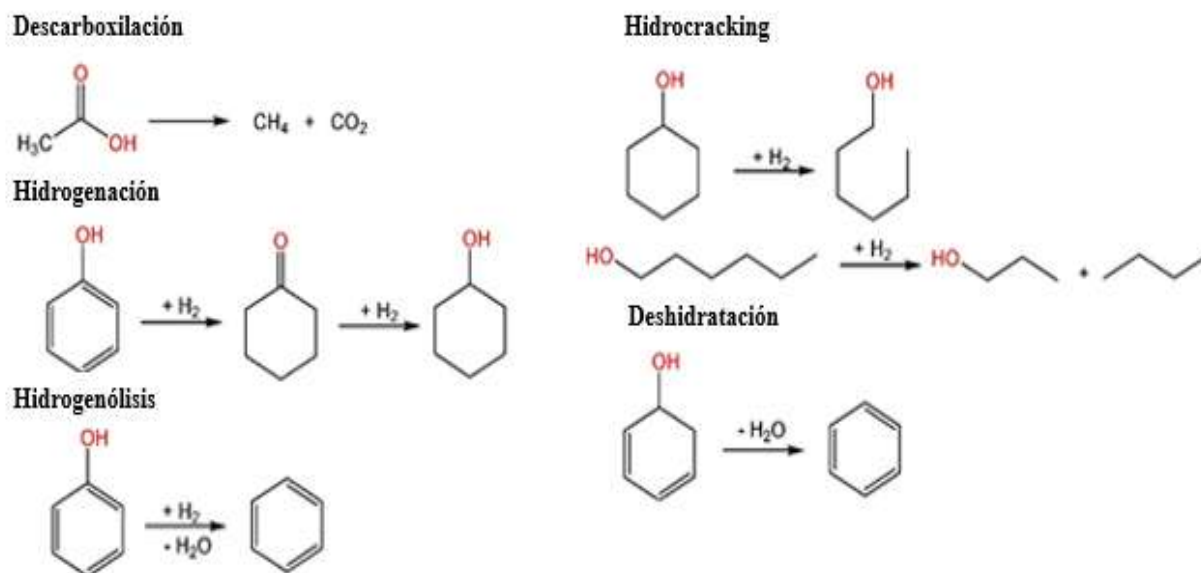


Figura 2.3. Reacciones presentes en la hidrodeseoxigenación (adaptado de Jin y col., 2019).

El proceso de HDO opera típicamente en un intervalo de 200 a 450 °C y presiones de hidrógeno entre 1 y 200 atm, dependiendo de la naturaleza del catalizador y del tipo de moléculas oxigenadas presentes. Durante la reacción, el hidrógeno reacciona con los grupos funcionales oxigenados (hidroxilos, carbonilos, carboxilos, éteres, etc.) dando lugar a la formación de agua y a la obtención de hidrocarburos con menor contenido de oxígeno (Boullosa-Eiras y col., 2014).

El desarrollo de catalizadores para HDO representa aún un desafío considerable, dado que el bioaceite contiene una gran diversidad de compuestos con estructuras químicas muy distintas. Por esta razón, los estudios cinéticos emplean moléculas modelo que representan las fracciones más relevantes de la biomasa. En el caso de la lignina, fuente principal de compuestos aromáticos oxigenados, se utilizan moléculas fenólicas como fenol, cresoles, guayacol, siringol, eugenol o anisoles. Estas especies permiten comprender las rutas de eliminación de oxígeno y la influencia de los metales y soportes catalíticos en la obtención de productos desoxigenados.



2.5. Componentes de un catalizador

Un catalizador heterogéneo está constituido principalmente por tres componentes: la fase activa, el soporte y el promotor. Cada uno de ellos desempeña un papel específico y, en conjunto, determinan la actividad, selectividad y estabilidad del sistema catalítico (Green y Perry, 2008).

La fase activa es el componente responsable directo de la transformación química. Usualmente está formada por metales o sus óxidos, que facilitan la adsorción, activación y ruptura de enlaces en las moléculas reaccionantes. En procesos de hidrotratamiento, metales de transición como molibdeno (Mo) y tungsteno (W) son ampliamente utilizados debido a su alta capacidad para activar el hidrógeno y promover reacciones de hidrogenación y desoxigenación (Furimsky, 2000; Mortensen y col., 2011). En particular, los sistemas bimetalicos Mo–W exhiben sinergias electrónicas y estructurales que favorecen la dispersión metálica y la estabilidad térmica, incrementando la actividad catalítica en reacciones de HDO.

El soporte confiere estructura, dispersión y accesibilidad a la fase activa. Los materiales más empleados son sólidos porosos con alta área superficial específica, estabilidad térmica y química, como sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y zeolitas. En los últimos años, se ha incrementado el interés por soportes mesoporosos ordenados como SBA-15, debido a su gran área superficial específica, poros uniformes (5–10 nm) y paredes gruesas de sílice amorfa que le confieren excelente estabilidad hidrotérmica (Zhao y col., 1998). Estas características permiten una mejor dispersión de las fases metálicas y una mayor exposición de los sitios activos, favoreciendo la difusión de las moléculas oxigenadas del bioaceite durante la reacción de hidrodeshidrogenación.

Los promotores son especies añadidas en pequeñas cantidades con el propósito de modificar favorablemente las propiedades físicas o electrónicas de la fase activa. Se clasifican como texturales, cuando mejoran la estabilidad estructural, o electrónicos, cuando modifican la densidad electrónica de los metales activos, incrementando la actividad catalítica. En los sistemas de hidrotratamiento, níquel (Ni) y cobalto (Co) son los promotores más comunes, ya que su incorporación a las fases Mo o W genera sitios más activos para la adsorción y activación del hidrógeno (Furimsky, 2000). En



particular, el Ni actúa como promotor electrónico al facilitar la reducción de los óxidos metálicos y aumentar la densidad de electrones en los centros activos, lo que mejora la hidrogenación de los compuestos oxigenados presentes en el bioaceite.

Además, la cantidad de promotor resulta un parámetro crítico, ya que una carga excesiva puede generar fases segregadas de NiO o Ni⁰, disminuyendo la interacción con Mo y W; mientras que una cantidad insuficiente puede limitar la formación de los sitios bifuncionales necesarios para la HDO. Por ello, en el presente trabajo se estudia el efecto de la variación de la cantidad de Ni sobre la estructura, propiedades y actividad catalítica de sistemas Ni–Mo–W/SBA-15 sintetizados con el agente quelante CDTA, el cual favorece una distribución homogénea de los metales en el soporte y la formación de fases metálicas más reducibles.

2.6. Catalizadores para HDO

El desarrollo de catalizadores para HDO ha evolucionado desde el uso de sistemas convencionales de hidroprocesamiento hasta el diseño de materiales específicamente adaptados a la naturaleza altamente oxigenada del bio-oil. Inicialmente, se emplearon catalizadores sulfurados típicos de HDS, como CoMo y NiMo soportados en alúmina o aluminosilicatos, debido a su capacidad para activar hidrógeno y promover la ruptura de enlaces C-heteroátomo (Furimsky, 2000). No obstante, estos sistemas presentan limitaciones importantes en procesos de HDO, como la necesidad de agentes sulfurantes (H₂S o compuestos organosulfurados) para mantener su fase activa, así como problemas de desactivación en presencia de agua y formación de coque, lo que reduce su estabilidad y actividad catalítica (Yakovlev y col., 2009; Ferrari y col., 2002; Gutiérrez y col., 2009).

En consecuencia, la investigación reciente se ha enfocado en el desarrollo de catalizadores diseñados específicamente para la transformación de compuestos oxigenados derivados de biomasa. En este contexto, diversos estudios han establecido que la reacción de HDO requiere catalizadores bifuncionales, en los cuales tanto la fase metálica como el soporte participan activamente en la ruta de reacción (Massoth y col., 2006; Do y col., 2012; Foster y col., 2012; Wang y col., 2013).



El concepto de bifuncionalidad en catálisis heterogénea se basa en la coexistencia de dos tipos de sitios activos con funciones complementarias:

- Sitios metálicos: responsables de la activación disociativa del hidrógeno ($H_2 \rightarrow 2H^*$) y de las reacciones de hidrogenación.
- Sitios ácidos o básicos en el soporte: responsables de la activación del enlace C-O y de las etapas de desoxigenación.

Este modelo se deriva de teorías clásicas de catálisis heterogénea, particularmente del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el que ambos reactivos (hidrógeno y compuesto orgánico) se adsorben en la superficie del catalizador antes de reaccionar (Fogler, 2016). En el caso de HDO, se ha propuesto que el hidrógeno activado en el metal puede migrar hacia el soporte mediante el fenómeno de *spillover*, reaccionando con especies oxigenadas adsorbidas en sitios ácidos o básicos (Nie & Resasco, 2014; De Souza y col., 2014).

Desde el punto de vista químico, la naturaleza ácido-base del soporte puede modular la selectividad en procesos de HDO: los sitios ácidos de Bronsted favorecen reacciones de deshidratación e hidrogenólisis, los sitios de Lewis facilitan la adsorción de compuestos oxigenados y los sitios básicos pueden modificar la activación de grupos funcionales (Tanabe y col., 1989; Mortensen y col., 2011). Estos efectos son relevantes en sistemas donde la acidez del soporte es una variable de diseño; sin embargo, en el presente trabajo se empleó SBA-15 en su forma pura y sin funcionalización ácida, de modo que su contribución es fundamentalmente estructural: garantizar la dispersión y accesibilidad de las fases metálicas.

En general, los sistemas con acidez moderada han mostrado ser más efectivos, ya que una acidez excesiva favorece reacciones secundarias como craqueo, polimerización y formación de coque (Mortensen y col., 2011).

El soporte no solo dispersa la fase activa, sino que también participa directamente en la reacción. Materiales mesoporosos como SBA-15 han sido ampliamente estudiados debido a su alta área superficial específica y estructura ordenada, lo que facilita la dispersión de metales y la difusión de moléculas voluminosas derivadas de lignina. Además, la modificación de estos materiales con



aluminio (Al-SBA-15) introduce sitios ácidos de Brønsted, generando una sinergia entre hidrogenación e hidrogenólisis (Vargas Villagrán, 2019).

La interacción metal–soporte también influye en la actividad catalítica, ya que puede modificar la densidad electrónica del metal, la dispersión de partículas y la disponibilidad de sitios activos. En sistemas Ni/SBA-15, se ha observado que una alta dispersión metálica favorece la hidrogenación, mientras que la presencia de sitios ácidos en el soporte promueve la ruptura de enlaces C–O, evidenciando la naturaleza bifuncional del catalizador (Vargas Villagrán, 2019).

En particular, catalizadores basados en Ni han demostrado una adecuada relación costo-actividad, además de presentar buena estabilidad en condiciones de reacción típicas de HDO. Su desempeño puede optimizarse mediante la elección del soporte, el método de preparación y la incorporación de promotores.

En reacciones de HDO de compuestos fenólicos (como fenol o m-cresol), el mecanismo general implica (**Figura 2.4**):

1. Adsorción del compuesto en el catalizador (en metal o soporte).
2. Activación del hidrógeno en sitios metálicos.
3. Migración de hidrógeno (spillover).
4. Ruptura de enlaces C–O.
5. Formación de productos desoxigenados y agua.

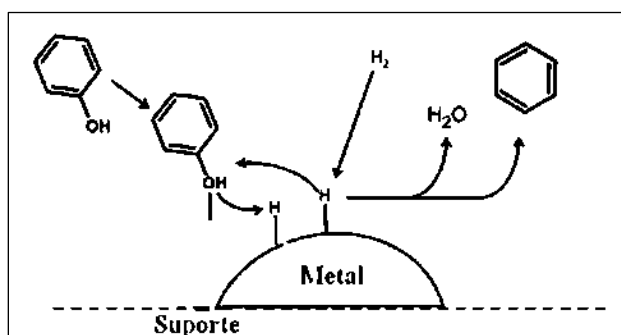


Figura 2.4. *Mecanismo de reacción de catalizadores metálicos reducidos (adaptado de Mortensen y col., 2011; Mortensen y col., 2013).*



2.7. Selección de metales

La naturaleza del metal activo desempeña un papel determinante en la eficiencia de desoxigenación de los catalizadores empleados en procesos de HDO. En este contexto, diversos estudios han reportado el uso de metales nobles como platino, paladio, rodio y rutenio, los cuales destacan por su elevada actividad catalítica y su selectividad hacia la obtención de compuestos desoxigenados (Gutierrez y col., 2009; Tan y col., 2015; Teles y col., 2016). No obstante, el alto costo y la limitada disponibilidad de estos metales representan una desventaja significativa para su implementación a escala industrial, lo que ha impulsado el desarrollo y evaluación de materiales catalíticos más accesibles.

En este sentido, metales de transición como el níquel y el cobalto se han propuesto como alternativas viables para procesos de HDO debido a su menor costo y buena actividad catalítica, especialmente cuando se emplean en catalizadores bimetalicos o trimetalicos junto con metales como molibdeno y tungsteno (Yang y col., 2018). El níquel, en particular, ha demostrado actividad significativa para la hidrogenación y la ruptura de enlaces C–O en compuestos fenólicos como el m-cresol, aunque se ha reportado que su uso en forma monometalica puede favorecer la formación de hidrocarbonetos ligeros, como metano, por hidrogenólisis excesiva, lo que disminuye la selectividad hacia productos aromáticos deseados (Teles y col., 2016; Yang y col., 2018).

Por otro lado, los sulfuros de molibdeno y tungsteno, ampliamente utilizados en procesos de hidrodesulfuración (HDS), han mostrado buena estabilidad térmica y resistencia a la desactivación por coque y agua, y se han propuesto como fases activas complementarias para mejorar la actividad y selectividad en la HDO (Furimsky, 2000; Gutierrez y col., 2009). Estudios recientes indican que la incorporación de tungsteno puede mejorar la dispersión de Mo y aumentar la actividad catalítica, además de reducir la formación indeseada de metano y favorecer rutas directas de desoxigenación.

El sistema trimetalico NiMoW ha sido estudiado principalmente en su forma sulfurada para la hidrodesulfuración profunda, donde Huirache-Acuña y col. (2013) demostraron su mayor actividad frente a los análogos bimetalicos NiMo y NiW gracias a la mejor dispersión de la fase activa



Para la HDO de compuestos fenólicos como el m-cresol, la incorporación simultánea de Ni, Mo y W presenta un efecto sinérgico clave: el níquel actúa como fase promotora de hidrogenación facilitando la activación del hidrógeno, mientras que Mo y W favorecen la ruptura selectiva del enlace C–O responsable de la desoxigenación directa, evitando la degradación excesiva del anillo aromático y reduciendo la formación de hidrocarburos ligeros de bajo valor (Wang y col., 2013). Esta vía directa resulta deseable porque conduce de forma preferencial a la formación de tolueno, manteniendo la estructura aromática original del m-cresol, lo cual no solo disminuye el consumo de hidrógeno al evitar hidrogenaciones profundas y craqueo, sino que también preserva un alto número de octano, mejorando la calidad del combustible, y permite su aprovechamiento como producto plataforma en la industria química para la síntesis de benceno, estireno, poliuretanos y otros derivados de alto valor. En conjunto, la HDO mediada por sistemas trimetálicos no solo aumenta la densidad de energía, estabilidad y compatibilidad del bioaceite con la infraestructura de combustibles fósiles, sino que posibilita la obtención selectiva de aromáticos valiosos como el tolueno, fortaleciendo la viabilidad energética e industrial de la valorización catalítica de biomasa (Wang y col., 2013).

Para ilustrar de forma comparativa la actividad y la selectividad de diferentes metales en la HDO de compuestos fenólicos, se presenta la **Tabla 2.3**, que resume resultados reportados en la literatura para reacciones modelo de guayacol y m-cresol. En esta tabla, la selectividad HDO (%) se refiere al porcentaje de productos que resultan completamente desoxigenados, es decir, hidrocarburos sin grupos oxigenados. Una selectividad HDO alta indica que el catalizador favorece la ruta de desoxigenación completa (por ejemplo, formando tolueno a partir de m-cresol), mientras que una selectividad HDO baja implica que predominan productos parcialmente hidrogenados, pero aún oxigenados (como alcoholes o cetonas).



Tabla 2.3. Comparación de la actividad y selectividad de distintos metales en la HDO de compuestos fenólicos.

Metal / Catalizador	Reacción modelo	Conversión (%)	Producto principal	Selectividad HDO (%)	Referencia
Ru/SiO ₂	m-cresol	98-100	Tolueno	85-90	Tan y col., (2015)
Pt/SiO ₂	m-cresol	95-100	3-metil ciclohexanona	15-20	Tan y col., (2015)
Rh/ZrO ₂	Guayacol	90-95	Aromaticos	80-85	Gutierrez y col., (2009)
Pd/ZrO ₂	Guayacol	50-60	Aromaticos	30-40	Gutierrez y col., (2009)
Ni/SiO ₂	m-cresol	85-95	Tolueno	50-60	Yang y col., (2018)

2.8. Selección de soporte

El soporte catalítico en las reacciones de HDO ha demostrado jugar un papel crucial, no solo como medio de dispersión de las fases activas, sino también como modulador de la acidez y de las interacciones metal-soporte. Aunque tradicionalmente se ha considerado que su principal función es introducir acidez (Brønsted o Lewis), la literatura actual enfatiza que su influencia va mucho más allá, afectando directamente la reducibilidad del metal, la estabilidad térmica y la accesibilidad de los sitios activos (Mortensen y col., 2013; De Souza y col., 2017).

En sistemas donde se emplea níquel como fase activa, la elección del soporte se torna crítica para modular tanto la ruta de desoxigenación como la selectividad hacia productos aromáticos o parafínicos. Por ejemplo, Schutyser y col. (2018) compararon distintos óxidos metálicos (γ -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, CeO₂, SiO₂, MgO) como soporte para catalizadores Ni (3 % p), demostrando que los soportes con carácter anfótero, como CeO₂ y ZrO₂, permiten una mayor actividad hacia productos parcialmente oxigenados, mientras que los soportes puramente básicos, como MgO, resultan en baja actividad catalítica debido a la pobre reducibilidad del níquel. Además, se evidenció que el control



de la acidez evita la formación excesiva de hidrocarburos ligeros (ácidoalcanos), mejorando la selectividad hacia compuestos de valor agregado como el ciclohexanol.

Adicionalmente, la estructura del soporte afecta la disponibilidad de sitios ácidos y básicos, la formación de interacciones metal-soporte (por ejemplo, sitios Ni–O–M), y el tamaño y distribución de las partículas metálicas (Yang y col., 2018). En particular, el soporte SBA-15 se ha consolidado como una alternativa atractiva en procesos de HDO por su elevada área superficial específica, estructura ordenada y versatilidad para la funcionalización superficial. En comparación con soportes tradicionales como γ -Al₂O₃, la SBA-15 ofrece canales mesoporosos bien definidos (5–15 nm), adecuados para moléculas oxigenadas voluminosas derivadas de la biomasa lignocelulósica, como el m-cresol.

El soporte SBA-15, en su forma pura, presenta una acidez intrínseca muy baja ($PZC \approx 2-3$) que, a diferencia de soportes como γ -Al₂O₃, limita la contribución del soporte a una función estructural y no ácida. Esto evita las reacciones secundarias de craqueo, polimerización o formación de coque que pueda inducir una acidez superficial elevada (Mortensen y col., 2011), permite que la selectividad en la HDO de m-cresol esté controlada principalmente por la naturaleza y el estado de la fase metálica (Ni, Mo, W), y no por la acidez del soporte.

En sistemas tipo NiMoW/SBA-15, el papel del soporte es doble: por un lado, facilita una alta dispersión de las fases metálicas activas (Ni⁰, Mo_xC_γ y W_xC_γ), y por otro, promueve interacciones sinérgicas con Mo y W, conocidos por estabilizar fases activas y favorecer rutas de desoxigenación directa (DDO) sobre la eliminación de oxígeno como CO o H₂O (Zhao y col., 2019). La cantidad de níquel en estos sistemas afecta directamente la densidad de sitios metálicos activos, pero también puede modificar el equilibrio entre rutas competitivas, como la hidrogenación completa del anillo aromático (HYD) o la ruptura directa del enlace C–O (DDO).

Aunque el sistema NiMoW se formula como trimetálico, en condiciones operativas de HDO las fases activas no corresponden a aleaciones metálicas Ni–Mo o Ni–W. Bajo atmósferas reductoras, el níquel se reduce a Ni⁰ mientras que Mo y W se transforman en carburos/oxicarburos (Mo_xC_γ y W_xC_γ). La interfaz Ni⁰–Mo_xC_γ/W_xC_γ es la responsable de la sinergia catalítica, combinando hidrogenación rápida



(Ni⁰) con ruptura selectiva del enlace C–O (Mo_xC_γ y W_xC_γ), lo que explica la alta selectividad hacia productos aromáticos desoxigenados como el tolueno.

En el caso específico de la HDO de m-cresol, la selectividad del catalizador hacia tolueno, metilciclohexano o productos oxigenados intermedios está determinada principalmente por la naturaleza de la fase metálica, el tamaño y la dispersión de las partículas de Ni, y la geometría porosa del soporte. Esta última condiciona la difusión de los reactivos hacia los sitios activos: poros uniformes y bien ordenados reducen las restricciones difusionales para moléculas voluminosas como el m-cresol, favoreciendo el contacto con los sitios bifuncionales Ni-MoW (Tan y col., 2015; Deplazes y col., 2024).

Desde una perspectiva estructural, la comparación con materiales mesoporosos análogos al SBA-15 permite resaltar sus ventajas particulares para soportar catalizadores de hidrotratamiento. El MCM-41 posee geometría hexagonal 2D similar, pero sus paredes más delgadas (~1 nm) le confieren menor estabilidad hidrotérmica. El KIT-6 y el SBA-16 ofrecen geometrías cúbicas 3D con mayor conectividad entre poros, lo que favorece la difusión en condiciones donde la accesibilidad sea limitante. El SBA-15 logra el mejor balance entre estabilidad térmica, área superficial (600-1000 m²/g) y uniformidad de los canales mesoporosos (5-15 nm), lo que lo convierte en la plataforma más reportada para catalizadores de hidrotratamiento (Taguchi y Schuth, 2005; Huirache-Acuña y col., 2013).

La combinación del soporte SBA-15 con especies metálicas como Ni, Mo y W, y su promoción con ligantes orgánicos quelantes como CDTA, ofrece ventajas sinérgicas. Por un lado, el CDTA favorece la dispersión de las especies activas, evitando la formación de agregados metálicos, y por otro, estabiliza sitios activos frente a la sinterización o sulfuración excesiva. En este marco, el ajuste de la cantidad de níquel no solo busca optimizar la conversión del m-cresol, sino también modular la vía de reacción (HYD vs. DDO), la resistencia a la desactivación y la selectividad hacia productos aromáticos, como el tolueno.

A fin de consolidar esta revisión, se presenta a continuación una tabla comparativa (**Tabla 2.4**) que sintetiza las propiedades más relevantes de los principales soportes utilizados en la literatura para



reacciones de HDO. En ella se comparan factores estructurales, químicos y operacionales como tipo de acidez, estabilidad térmica, tolerancia al agua y capacidad de dispersión metálica.

Tabla 2.4. Comparación de propiedades de soportes catalíticos para HDO. (Huirache-Acuña y col., 2013; Mortensen y col., 2013; Schutyser y col., 2018; Huang y col., 2018).

Soporte	Área superficial específica (m ² /g)	Tipo de acidez	Estructura porosa	Tolerancia al agua	Estabilidad térmica	Información adicional
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150–300	Brønsted/Lewis (media)	Mesoporosa (desordenada)	Baja	Media	Buena dispersión metálica, pero baja estabilidad hidrotérmica
SiO_2	200–500	Casi nula / neutro	Amorfa/mesoporosa	Alta	Alta	Buen soporte inerte, favorece selectividad a ciclohexano
ZrO_2	80–120	Lewis débil / anfótera	Mesoporosa/compacta	Alta	Alta	Soporte oxofílico; buena interacción con especies metálicas
TiO_2 (P25)	50–100	Lewis débil	No estructurada	Alta	Alta	Estructura compacta, alta actividad en ruptura C–O
CeO_2	50–120	Lewis fuerte / anfótero	No porosa / compacta	Alta	Alta	Excelente oxofilia; favorece activación de oxígeno
MgO	100–200	Básico	Amorfa	Media	Alta	Baja reducibilidad de Ni; menor actividad HDO
HZSM-5	350–450	Brønsted fuerte	Microporosa	Baja	Alta	Alta acidez, pero acceso limitado para moléculas grandes
SBA-15	600–1000	Funcionalizable (Brønsted/Lewis)	Mesoporosa ordenada	Alta	Alta	Excelente difusión, alta área superficial específica, ajustable



De esta forma, se aprecia que el soporte SBA-15, por su elevada área superficial específica, estructura mesoporosa ordenada y capacidad de funcionalización, representa una plataforma versátil para catalizadores tipo NiMoW. Su capacidad de adaptarse estructural y químicamente, además de su tolerancia al vapor y a condiciones severas de reacción, lo posicionan como un soporte estratégico para la optimización de rutas de desoxigenación.

Con este análisis se destaca que la principal ventaja del soporte SBA-15 en el presente trabajo radica en su arquitectura mesoporosa ordenada: canales hexagonales uniformes (5-15 nm), elevada área superficial específica (600-1000 m²/g) y paredes gruesas (3-7 nm) que garantizan alta dispersión de la fase activa, accesibilidad para el m-cresol y estabilidad bajo las condiciones de reacción. Estos atributos estructurales constituyen, junto con el promotor Ni y el quelante CDTA, los factores de diseño evaluados en el presente trabajo.

2.9. Soporte SBA-15

El material Santa Bárbara Amorphous #15 (SBA-15) es un sólido mesoporoso de sílice altamente ordenado que pertenece a la familia de materiales mesoporosos descubiertos y desarrollados por el grupo de investigación de Galen D. Stucky en la Universidad de California, Santa Bárbara, a finales de la década de 1990. El nombre SBA-15 proviene precisamente de las siglas *Santa Barbara Amorphous*, seguido del número asignado durante la serie de experimentos que llevó a su descubrimiento, siendo el número 15 uno de los materiales más exitosos y reproducibles de esa serie (Zhao y col., 1998).

El interés por sintetizar materiales con mesoporos surgió como evolución de los materiales microporosos tipo zeolitas y de los mesoporosos de primera generación como el MCM-41, desarrollados en los laboratorios de Mobil Corporation (Kresge y col., 1992). A diferencia de estos últimos, el SBA-15 presenta paredes de sílice significativamente más gruesas, lo que incrementa su estabilidad térmica e hidrotérmica, resolviendo así limitaciones de colapso estructural que presentaban los primeros materiales mesoporosos bajo condiciones de reacción severas.



Este material muestra un ordenamiento hexagonal de canales cilíndricos paralelos, como se observa en la **Figura 2.5**. La autoorganización de copolímeros de bloque tribloque anfifílicos, junto con condiciones de síntesis adecuadas, da lugar a su estructura robusta y altamente ajustable. Gracias a su estabilidad y versatilidad, el SBA-15 se ha convertido en uno de los soportes mesoporosos más utilizados en catálisis heterogénea, adsorción, separación de gases y liberación controlada de fármacos (Soler-Illia y col., 2003; Taguchi y Schüth, 2005; Huirache-Acuña y col., 2013).

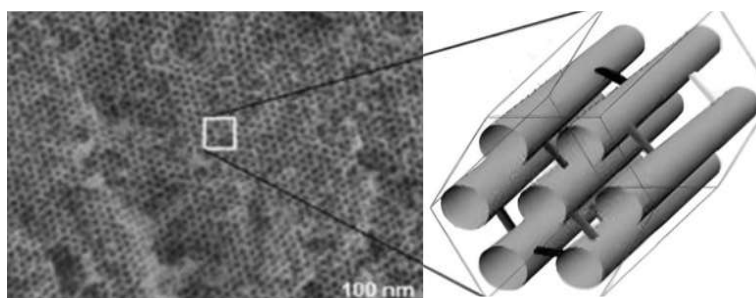


Figura 2.5. Estructura esquemática del material SBA-15 con canales mesoporosos hexagonalmente ordenados

Principales características del SBA-15:

- Presenta tamaños de poro ajustables en un intervalo amplio, desde 50 Å hasta 300 Å, controlables mediante la temperatura y el tiempo de síntesis (Zhao y col., 1998).
- El grosor de pared oscila entre 30 y 70 Å, proporcionando resistencia estructural frente a colapsos durante tratamientos térmicos o reacondicionamientos (Huirache-Acuña y col., 2013).
- Su área superficial específica es elevada, alcanzando valores de 800 a 1500 m²/g, lo que supera considerablemente la de soportes tradicionales como la γ -Al₂O₃ (Taguchi y Schüth, 2005).
- El volumen de poro puede alcanzar valores entre 0.5 y 1.5 cm³/g, favoreciendo la difusión de moléculas voluminosas y la impregnación de especies activas.

La estructura hexagonal bidimensional (grupo espacial p6mm) del SBA-15, con canales cilíndricos uniformes (5-15 nm) interconectados por microporos en las paredes, lo diferencia favorablemente de otros materiales mesoporosos ordenados de la misma familia. La **tabla 2.5** compara sus propiedades



estructurales con las de materiales análogos ampliamente reportados en la literatura de catalizadores para HDO.

Tabla 2.5. Comparación de materiales mesoporosos ordenados análogos al SBA-15 como soportes para catalizadores de HDO.

Material	Geometría de poro	Tamaño de poro (nm)	Estructura porosa	Rasgo distintivo frente a SBA-15
MCM-41	Haxagonal 2D (canales)	2-10	Delgada (~1 nm)	Menor estabilidad hidrotérmica; paredes delgadas
MCM-48	Cúbica 3D (Ia3d)	2-5	Delgada	Red interconectada; mayor difusión 3D
SBA-16	Cúbica 3D, cajas (Im3m)	5-15	Gruesa	Poros tipo jaula; alta conectividad
KIT-6	Cúbica 3D bicontinua (Ia3d)	4-12	Gruesa	Bicontinua 3D; alta estabilidad hidrotérmica
SBA-15	Hexagonal 2D + microporos	5-15	Gruesa (3-7 nm)	Mejor balance estabilidad/área/uniformidad de poro

2.10. Síntesis de soporte SBA-15

La síntesis del SBA-15 se fundamenta en la técnica de autoensamblaje dirigido por copolímeros de bloque tribloque anfifílicos, como el Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), que actúan como plantillas supramoleculares (Zhao y col., 1998). Bajo condiciones ácidas, estos copolímeros forman micelas ordenadas que inducen la condensación organizada de precursores de sílice (como tetraetoxisilano, TEOS) alrededor de ellas, generando la red mesoporosa ordenada que caracteriza al SBA-15.

Principales parámetros de síntesis:

- Temperatura de síntesis: Generalmente entre 35 °C y 80 °C; temperaturas más altas permiten incrementar el tamaño de poro debido a la expansión de las micelas.
- Tiempo de envejecimiento: Varía entre 12 y 72 horas; tiempos prolongados favorecen la polimerización completa de la sílice y el engrosamiento de las paredes.
- Medio ácido: Se utilizan ácidos fuertes como HCl, H_2SO_4 o HNO_3 para controlar el pH de la solución. A valores de pH entre 1 y 2 se logra la formación de estructuras altamente



ordenadas, mientras que a pH neutro o mayor sólo se forma sílice amorfa (Taguchi y Schüth, 2005).

- Concentración del copolímero: Se ajusta típicamente entre 1% y 5% en peso; concentraciones fuera de este intervalo producen geles de sílice amorfos o sólidos mal organizados.

Una vez formado el material, la eliminación del copolímero se realiza mediante calcinación controlada a temperaturas entre 500 °C y 550 °C, dejando expuesta la red de poros mesoestructurados (Huirache-Acuña y col., 2013).

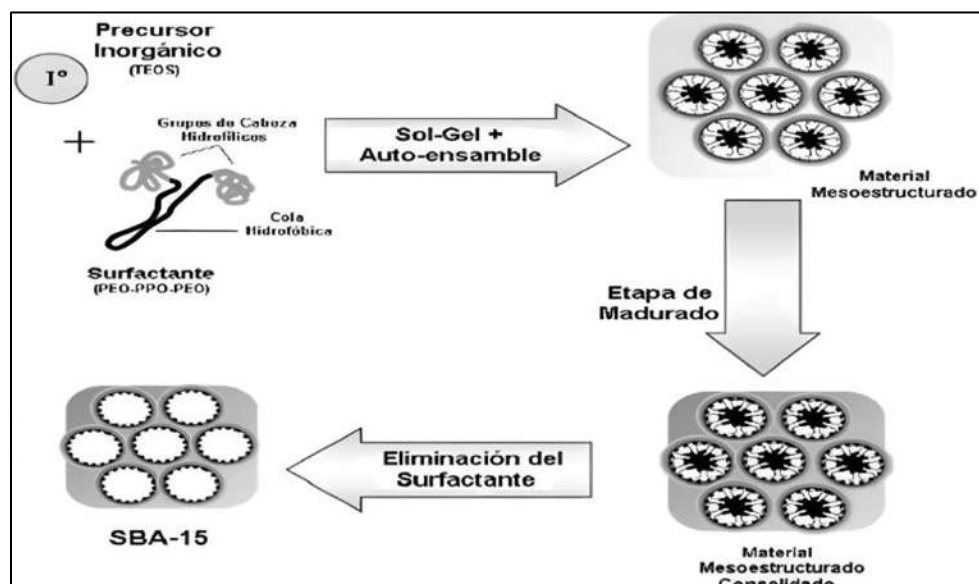


Figura 2.6. *Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA 15 (Huirache y col., 2013).*

2.11 Selección de agente quelante (CDTA)

En la preparación de catalizadores soportados, uno de los factores más determinantes para optimizar la dispersión y anclaje de los metales activos es el control de las interacciones químicas que ocurren en la etapa de impregnación. Durante este paso, los iones metálicos se depositan sobre la superficie del soporte a partir de soluciones acuosas, y la forma en que estos iones interactúan con el soporte influye directamente en la formación de fases activas estables y altamente dispersas después del



tratamiento térmico (Sun y col., 2006). Sin un control adecuado de estas interacciones, es común que se produzcan fenómenos no deseados, como la formación de agregados metálicos o la pobre distribución de las especies activas, lo que limita la actividad y la selectividad del catalizador (Van Dillen y col., 2003).

Para mitigar estas limitaciones, se ha explorado ampliamente el uso de agentes quelantes o ligantes complejantes, los cuales desempeñan un papel crucial en la química de coordinación de metales de transición. Un agente quelante es una molécula polidentada, es decir, con múltiples átomos donadores de pares de electrones, capaces de formar enlaces coordinados con un ion metálico. Esta complejación modula la reactividad del ion metálico en solución, estabiliza su carga y, a su vez, regula su interacción con las superficies del soporte durante la impregnación (Huheey y col., 2003).

Entre los quelantes más comunes se encuentran el ácido cítrico, el ácido málico y ligantes más complejos como el ácido 1,2-ciclohexano diamino tetraacético (CDTA), cuya estructura se muestra en la **Figura 2.7**. Este ligante es un análogo estructural del conocido ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), pero con la ventaja de poseer un anillo ciclohexano que induce mayor rigidez conformacional y estabilidad en los complejos metálicos formados (Van Dillen y col., 2003).

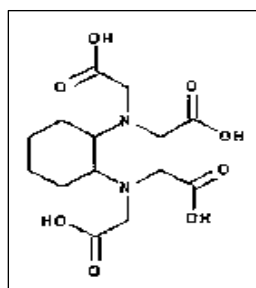


Figura 2.7. Estructura del ácido 1,2 ciclohexano diamino tetraacético (CDTA) (Van Dillen y col., 2003).

Durante un trabajo previo, se evaluaron diferentes agentes quelantes como: ácido málico, ácido cítrico y CDTA, para la preparación de catalizadores NiMoW/SBA-15 aplicados a la hidrodeshidrogenación



(HDS) del dibenzotiofeno (DBT). Dicho estudio reveló que el uso de CDTA como agente quelante condujo a una mayor dispersión de las especies metálicas, menor formación de sulfuros no activos y una mejor interacción metal-soporte, resultando en una actividad catalítica significativamente superior respecto a los catalizadores preparados con ácidos orgánicos convencionales (**Tabla 2.6**). Esta mejora se atribuyó a la capacidad del CDTA para formar complejos estables con Ni^{2+} , Mo^{6+} y W^{6+} , controlando la velocidad de precipitación de hidróxidos y evitando la segregación de fases durante la calcinación y posterior sulfuración (Sun y col., 2006; Van Dillen y col., 2003).

Tabla 2.6. Constante catalítica de pseudo-primer orden y valores de selectividad (determinados al 50% de conversión) para los catalizadores sintetizados de NiMoW/SBA-15 adicionados con diferentes agentes quelantes (Camargo Alejos, 2023).

Catalizador	Conversión DBT % (5 h)	Selectividad al 50% (HID/DDS)	k (mol/g. s)
AC. NiMoW/SBA-15	70	0.5226	1.00×10^{-5}
AM. NiMoW/SBA-15	78.8	0.42922	1.05×10^{-5}
CDTA.NiMoW/SBA-15	80.2	1.80572	2.00×10^{-5}

Independientemente de este antecedente propio del grupo en HDS, el uso de CDTA (también referido como CyDTA; ácido 1,2-ciclohexanodiamino-N,N,N',N'-tetraacético) en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento está documentado por otros grupos de investigación. Kishan, Coulier, de Beer, van Veen y Niemantsverdriet (2000) prepararon catalizadores NiW/SiO₂ utilizando CyDTA como agente quelante para el níquel, y demostraron que el control del orden de sulfuración (retrasar la sulfuración del Ni hasta que el W ya se hubiera transformado en WS₂) es el factor clave para obtener altas actividades en la hidrogenodesulfuración de tiofeno. Mazoyer y col. (2008) caracterizaron el papel del agente quelante sobre el estado oxidico de catalizadores CoMo, NiMo y NiW/Al₂O₃ preparados con quelantes, mostrando que el ligante modifica la dispersión y la



accesibilidad de las especies metálicas precursoras antes de la activación. Estos antecedentes externos confirman la efectividad del CDTA como agente quelante en sistemas de hidrotratamiento con independencia del trabajo previo, y sustentan su elección para el presente estudio sobre HDO de m-cresol como una extensión razonada hacia un sistema reducido.

La elección de CDTA para este trabajo, centrado en la hidrodeshidrogenación (HDO) de m-cresol, se fundamenta en la premisa de que el mismo control químico ejercido por este quelante sobre la dispersión metálica puede resultar igualmente benéfico en sistemas HDO. En estos procesos, la presencia de fases metálicas bimetálicas o trimetálicas bien dispersas y con interacción íntima es esencial para facilitar rutas de hidrogenación y escisión de enlaces C–O (Resende y col., 2011; Huirache-Acuña y col., 2013). Una distribución homogénea de metales de transición como Ni, Mo y W incrementa la cantidad de sitios activos accesibles, optimiza la sinergia metal–metal y favorece la selectividad hacia productos desoxigenados.

A nivel molecular, el CDTA actúa como un ligante hexadentado, utilizando sus grupos amino y carboxílicos para coordinarse firmemente a los centros metálicos. Esta coordinación multipunto estabiliza los iones metálicos en solución, reduciendo su tendencia a la hidrólisis y a la precipitación prematura como hidróxidos insolubles, fenómeno común en soluciones acuosas con pH cercano a neutro (Van Dillen y col., 2003). Así, el CDTA mantiene los metales en forma de complejos solubles hasta que son depositados de manera controlada sobre el soporte mesoporoso SBA-15, el cual ofrece una superficie extensa y canales mesoporosos que promueven la penetración uniforme de la solución precursora (Taguchi y Schüth, 2005).

Otro aspecto relevante es la contribución indirecta del CDTA en la etapa de calcinación y activación del catalizador. Se ha reportado que los ligantes orgánicos complejos pueden influir en la formación de fases metálicas cristalinas y con tamaños de partícula reducidos tras la descomposición térmica del complejo (Sun y col., 2006). En el caso del CDTA, su eliminación controlada durante la calcinación favorece la generación de especies de NiMoW bien distribuidas y con alta exposición superficial, condición favorable para procesos de hidrogenación y ruptura de enlaces C–O, característicos de la HDO (Huirache-Acuña y col., 2013).



Cabe destacar que la elección del CDTA también se sustenta en consideraciones prácticas y de reproducibilidad. A diferencia de otros agentes quelantes como el ácido cítrico, que puede formar complejos monodentados o bidentados más lábiles, el CDTA ofrece una estructura robusta y una estequiometría de coordinación bien definida, lo que asegura una preparación más reproducible de los catalizadores, condición esencial para escalar reacciones de laboratorio a planta piloto (Van Dillen y col., 2003). Además, su uso no implica costes excesivamente elevados ni condiciones de manipulación restrictivas, factores importantes en el diseño de procesos catalíticos viables desde el punto de vista económico e industrial.

2.11.1. Métodos de preparación y punto isoeléctrico del soporte

Los catalizadores soportados se preparan principalmente mediante cuatro métodos: impregnación incipiente o por llenado de poro, en el cual el volumen de solución de los precursores iguala al volumen de poro del soporte; impregnación húmeda en exceso, donde el soporte se sumerge en una solución de mayor volumen; intercambio iónico, basado en el reemplazo controlado de iones de la superficie por los metales precursores; y depósito-precipitación, mediante un cambio de pH que induce la precipitación selectiva de las especies metálicas sobre el soporte. El método empleado condiciona directamente la dispersión y la distribución de la fase metálica dentro del grano del soporte. En todos los casos, la interacción precursor-soporte está regida por el punto de carga cero o punto isoeléctrico (PZC, también IEP) del soporte: por debajo del PZC la superficie se protona y adquiere carga positiva, favoreciendo la adsorción electrostática de aniones; por encima del PZC se desprotona y, al quedar con carga negativa, favorece la adsorción de cationes. Dado que el SBA-15 presenta un PZC bajo, al pH habitual de impregnación su superficie está cargada negativamente: esto favorece la retención del catión Ni^{2+} pero dificulta la adsorción de los oxianiones del molibdeno y del tungsteno (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} y sus formas polimerizadas). Esta asimetría electrostática es una de las razones principales por las que el uso de un agente quelante como el CDTA resulta determinante en este sistema: al formar complejos estables con los tres metales en solución, permite controlar la deposición simultánea y homogénea de Ni, Mo y W con relativa independencia del PZC del soporte.



2.11.2. Especiación de los precursores en función del pH

La especiación de los precursores metálicos en disolución depende fuertemente del pH, lo que condiciona su coordinación (tetraédrica frente a octaédrica), su grado de polimerización y su tendencia a precipitar. El molibdato existe como MoO_4^{2-} monomérico y tetraédrico a $\text{pH} > 6$; al disminuir el pH polimeriza a heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{pH} \approx 5-6$) y octamolibdato ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{pH} \approx 2-4$), y a pH muy bajo precipita como $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El tungstato sigue un comportamiento análogo: WO_4^{2-} a $\text{pH} > 8$, paratungstos y metatungstos a pH intermedio ($\approx 4-7$) y ácido tungstico insoluble a $\text{pH} > 7-8$. Las tres especies polimerizan o precipitan a velocidades distintas durante la impregnación, lo que explica la utilidad del CDTA: al complejar simultáneamente Ni^{2+} , Mo^{6+} y W^{6+} , mantiene los tres metales como complejos solubles discretos a un mismo pH y homogeneiza su deposición. Los diagramas de predominio (distribución de especies frente al pH) son la herramienta gráfica que permite visualizar y seleccionar el pH óptimo de impregnación. En el presente trabajo se ajustó la solución a pH 9 mediante adición de NH_4OH , condición en la cual el CDTA permanece como complejo aniónico estable con los tres metales, se evita la precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por acción del quelante, y se opera lejos de los intervalos de polimerización excesiva del molibdeno y del tungsteno.

Tabla 2.7. *Especie predominante de cada precursor metálico en función del pH.*

Metal	pH alto (>7)	pH intermedio (4-6)	pH bajo (<3)
Mo	MoO_4^{2-} (tetraédrico)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} / \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (precipitado)
W	WO_4^{2-}	Paratungstos / metatungstos	$\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (precipitado)
Ni	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (precipitado)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



2.12. Molécula modelo: *m*-cresol

El *m*-cresol, una de las tres formas isoméricas del cresol (orto, meta y para) (**Figura 2.8**), es una molécula modelo frecuentemente utilizada en estudios de hidrodeshidrogenación (HDO) debido a su relevancia en la composición del bio-aceite y por presentar un grupo metilo unido a un anillo fenólico. Su estructura, similar a la del fenol, permite estudiar rutas de desoxigenación comunes, y entender su comportamiento ayuda a desentrañar mecanismos aplicables a compuestos fenólicos más complejos (De Souza y col., 2017).

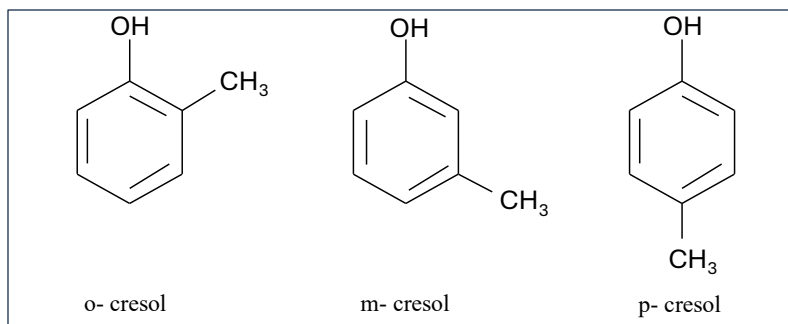


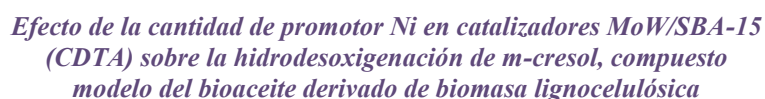
Figura 2.8. Tipos o isómeros de cresoles: orto-cresol, meta -cresol y para-cresol; abreviados o-cresol, m-cresol y p-cresol, con formula empírica C_7H_8O .

En general, los mecanismos propuestos para la conversión del *m*-cresol en procesos de HDO se agrupan en tres rutas principales:

I. Hidrogenación seguida de desoxigenación (HYD)

En esta ruta, la reacción comienza con la hidrogenación del anillo aromático, produciendo compuestos saturados como alcoholes o cetonas, que posteriormente pueden ser deshidratados o hidrogenados adicionalmente para formar hidrocarburos como metil cicloexano (Wang y col., 2013; Nie y Resasco, 2014). Esta vía requiere generalmente catalizadores bifuncionales: partículas metálicas activas para la hidrogenación y soportes ácidos para facilitar la deshidratación de intermediarios oxigenados. (Foster y col., 2012).

II. Desoxigenación directa (DDO)



III. Tautomerización (TAU) como etapa intermedia

- Hidrogenarse en el anillo → formación de 3-metil ciclohexanona o 3-metil ciclohexanol;
- Ser deshidratado a metil ciclohexeno y posteriormente hidrogenado a metil ciclohexano;
- Ser convertido directamente a tolueno vía deshidroxilación catalizada por metales oxofílicos (Nie y Resasco, 2014).

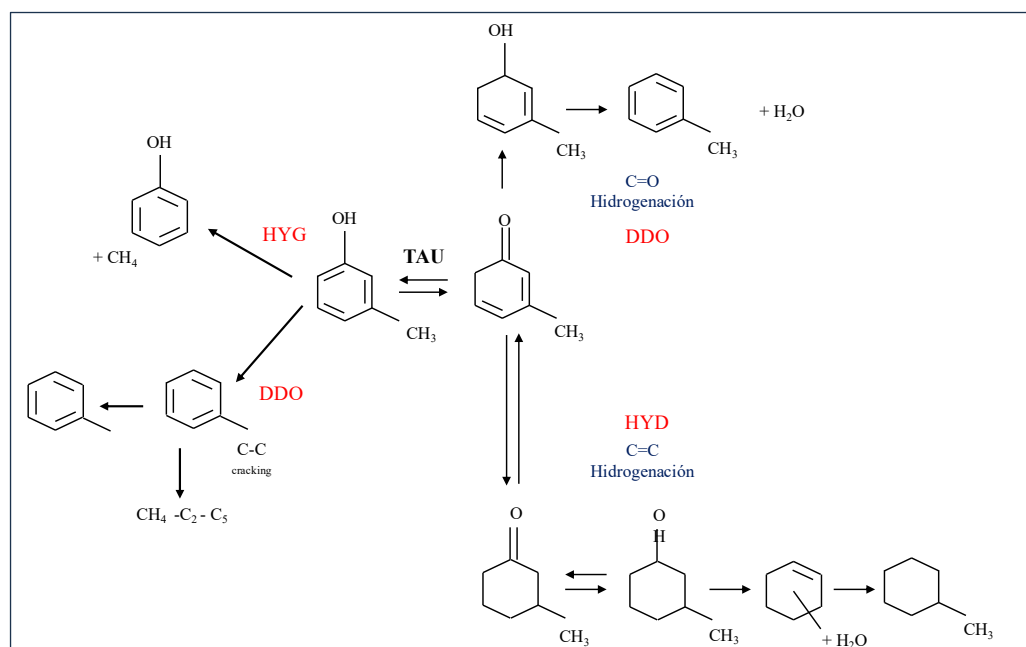


Figura 2.9. Esquema de reacción para HDO de *m*-cresol (adaptado de Tan y col., 2015).



En catalizadores NiMoW/SBA-15 modificados con CDTA, la presencia de níquel como promotor puede afectar tanto la actividad hidrogenante como la selectividad hacia rutas DDO o HYD, dependiendo del tamaño de partícula y del número de sitios activos generados.

Metales como Ru o Pd, cuando están soportados sobre óxidos con alta oxofilicidad (como Nb₂O₅, ZrO₂ o TiO₂), tienden a favorecer la DDO debido a la fuerte interacción entre el oxígeno de la molécula y los cationes del soporte. Esto reduce la energía de activación necesaria para romper el enlace C–O aromático (468 kJ/mol), permitiendo la formación de tolueno como producto principal (Tan y col., 2015).

En contraste, soportes como SiO₂ o SBA-15 sin funcionalización promueven rutas HYD, generando mayor proporción de productos oxigenados como alcoholes o cetonas. Este comportamiento puede modificarse con la incorporación de especies ácidas (ej., Al) al soporte. Teles y col. (2022) observaron que la incorporación de 5% en masa de Al₂O₃ en SBA-15 incrementó la selectividad hacia metil ciclohexano, mientras que mayores cantidades disminuyeron la actividad por bloqueo de sitios activos. Esto subraya la importancia de un balance adecuado entre acidez y accesibilidad, lo cual es particularmente relevante en el sistema NiMoW/SBA-15(CDTA), donde el promotor níquel no solo modifica la actividad metálica sino también la interacción con el soporte funcionalizado.

Gonçalves y col. (2017) demostraron que la presión de H₂ puede alterar significativamente las rutas reaccionales. Por ejemplo, en catalizadores Ni₂P/SiO₂, a presión atmosférica predominan productos como tolueno (vía DDO), mientras que a presiones elevadas aumenta la formación de metil ciclohexano (vía HYD), evidenciando el papel del H₂ y del soporte en la selectividad.



CAPITULO 3.

METODOLOGIA



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo en dos etapas: (1) síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 mediante el método sol-gel asistido por surfactante, y (2) incorporación de las fases activas metálicas (Ni, Mo, W) y del agente quelante CDTA mediante el método de impregnación incipiente (pore volume impregnation).

I. Síntesis del soporte SBA-15

El soporte SBA-15, caracterizado por una estructura hexagonal mesoporosa bien ordenada, se sintetizó siguiendo un protocolo basado en el método sol-gel en medio ácido, adaptado de Zhao y col. (1998). Este método permite controlar la morfología y distribución de poros mediante el autoensamblaje de micelas de surfactante no iónico como moldes suaves.

Se utilizó como agente estructurante el copolímero tribloque Pluronic P-123 ($\text{EO}_{20}\text{--PO}_{70}\text{--EO}_{20}$, $M_n \sim 5,800$ g/mol, CAS 9003-11-6, Sigma-Aldrich, cat. 435465) y como fuente de sílice el tetraetilortosilicato (TEOS, grado reactivo, 98 %, CAS 78-10-4, Sigma-Aldrich, cat. 131903). En una síntesis típica, se disolvieron 4 g de P-123 en 120 ml de agua desionizada, manteniéndose bajo agitación durante 30 minutos. A continuación, se adicionaron 30 ml de HCl 2 M (ácido clorhídrico 36.5–38.0 %, grado Baker Analyzed ACS, CAS 7647-01-0, J.T. Baker/Avantor, cat. 9535-05), y la mezcla se mantuvo a 35 °C bajo agitación vigorosa hasta la disolución completa del surfactante.

Posteriormente, se añadió el TEOS a la solución, manteniéndose la agitación durante 24 h a 35 °C para permitir la hidrólisis y condensación del precursor silíceo. Luego, el gel se envejeció a 80 °C durante 24 h en condiciones estáticas. El sólido formado fue recuperado por filtración, lavado con 400 ml de agua desionizada, secado a temperatura ambiente durante 24 h y calcinado a 550 °C durante 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min para eliminar el surfactante y obtener la estructura mesoporosa (Zhao y col., 1998; Soler-Illia y col., 2003).



II. Impregnación incipiente con fases activas y agente quelante

Una vez sintetizado el soporte, se procedió a la incorporación de los metales activos (Ni, Mo y W) y del agente complejante CDTA mediante el método de impregnación por volumen de poro incipiente. Previamente, se determinó el volumen de poro del soporte SBA-15, a fin de establecer el volumen exacto de solución impregnadora requerido para el llenado de los poros; el procedimiento de cálculo correspondiente se presenta en el Anexo B. Esta técnica consiste en la adición de un volumen de solución equivalente al volumen de poro del soporte, favoreciendo una distribución homogénea de los precursores sobre la superficie del sólido.

Se prepararon soluciones acuosas individuales conteniendo: molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 81.0–83.0 % como MoO_3 , grado Baker Analyzed ACS, CAS 12054-85-2, J.T. Baker/Avantor, cat. 0716], metatungstato de amonio hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, ≥ 66.5 % W, CAS 12333-11-8, Sigma-Aldrich, cat. 358975], acetato de níquel tetrahidratado $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, ≥ 99.0 %, purum p.a., CAS 6018-89-9, Sigma-Aldrich, cat. 72225], y ácido 1,2-ciclohexanodiamino tetraacético (CDTA, 98 %, grado ACS, CAS 13291-61-7, Sigma-Aldrich, cat. 319945). Las cantidades específicas de cada sal se ajustaron para obtener las proporciones molares deseadas en los catalizadores: Ni1.5MoW, Ni3MoW y Ni4.5MoW (todos soportados sobre SBA-15 y modificados con CDTA).

La solución fue ajustada a pH 9 mediante la adición gota a gota de hidróxido de amonio (NH_4OH , 28.0–30.0 %, grado Baker Analyzed ACS, CAS 1336-21-6, J.T. Baker/Avantor, cat. 9721) ya que un medio ligeramente básico favorece la formación de complejos metálicos estables con el CDTA y minimiza la precipitación prematura de especies metálicas (Carballo y col., 2002). A continuación, se pesó 1.0 g de soporte SBA-15 previamente calcinado, y se impregnó con la solución preparada mediante la adición gota a gota, bajo agitación constante, hasta completar el volumen de poro (método de llenado de poro).

Después del proceso de impregnación, el sólido impregnado se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h y luego se sometió a una calcinación a 500 °C por 4 h, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. Esta etapa tiene como objetivo la descomposición de los precursores metálicos,



promoviendo su dispersión y anclaje sobre el soporte, así como la estabilización de las especies activas.

Tabla 3.1. *Catalizadores sintetizados.*

#	Catalizador
1	MoW/ CDTA.SBA-15
2	Ni _{1.5} MoW/ CDTA.SBA-15
3	Ni ₃ MoW/ CDTA.SBA-15
4	Ni _{4.5} MoW/ CDTA.SBA-15



Figura 3.1. *Sales precursoras de metales de transición: molibdato de amonio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$, metatungstato de amonio $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O]$, acetato de níquel tetrahidratado $[Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$ y ácido CDTA.*



3.2. Caracterización de los catalizadores

3.2.1. Fisisorción de N₂

El análisis de fisisorción de N₂ es esencial para determinar el área superficial específica, el volumen específico de poros y el diámetro promedio de poros de un material. Los experimentos fueron llevados a cabo en el Instituto Nacional de Tecnología (INT), Río de Janeiro, RJ, Brasil, utilizando el equipo Micromeritics ASAP 2010. Este equipo se fundamenta en el método de adsorción de gases, siendo nitrógeno, argón o CO₂ los gases comúnmente utilizados, y se lleva a cabo a -196° C.

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), desarrollada en 1938 por Brunauer y sus colaboradores, se utiliza para el análisis del área superficial específica. Esta teoría se basa en la formación de multicapas y postula que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las capas subsiguientes, que presentan el mismo calor de adsorción (Brunauer S. y col., 1938). La forma linealizada de la isoterma de BET se expresa mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

$$c = \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 3.2.}$$

Aquí:

- P Presión de N₂ en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.
- P₀ Presión de saturación del N₂ a la temperatura del experimento, atm.
- V Volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura estándar, m³.
- V_m Volumen de N₂ adsorbido referido a presión y temperatura estándar que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³.
- ε₁ Calor de adsorción de la primera capa de N₂ (cal/mol).
- ε₂ Calor de condensación del N₂ (cal/mol).
- R Constante de gases ideales (cm³ • atm/mol • K).



- T Temperatura absoluta (K).

El área superficial específica (S_{BET}) se calcula mediante la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{P_s V_{mc}}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad \text{Ecuación 3.3.}$$

Donde:

- N Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol.
- Ps Presión estándar, 1 atm.
- S Área específica del adsorbente ($\text{m}^2/\text{molécula}$).
- S_{N_2} Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.
- T_0 Temperatura estándar, 273.15 K. (Brunauer S. y col., 1938).

3.2.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Esta técnica permitió confirmar la incorporación efectiva de los metales activos (Ni, Mo y W) y del promotor en diferentes proporciones, así como verificar la homogeneidad en la distribución de los elementos. Los análisis fueron llevados a cabo en el Instituto Nacional de Tecnología (INT), Río de Janeiro, RJ, Brasil, en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo S8 Tiger (Bruker), equipado con un tubo de ródio operando a 4 kW.

Para cada medición se utilizaron aproximadamente 300 mg de muestra en forma de polvo, aplicando un método de análisis semicuantitativo (QUANT-EXPRESS/Bruker), adecuado para la identificación y cuantificación preliminar de los elementos presentes en sistemas multimetálicos complejos. Esta técnica es esencial para correlacionar la composición química de los catalizadores con su desempeño en la reacción de hidrogenodesoxigenación (HDO) del *m*-cresol.



3.2.3. Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃)

La acidez de los catalizadores será determinada mediante desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃), llevada a cabo en la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ), Río de Janeiro, Brasil, en una unidad equipada con un detector de conductividad térmica (TCD).

Previo al análisis, los catalizadores (0.1g c/u) fueron reducidos in situ bajo un flujo de hidrógeno (H₂) de 30 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 450 °C, manteniéndose en dicha temperatura durante 4 horas. Posteriormente, la muestra se purgó con helio (He) durante 30 minutos a 300 °C y luego durante 30 minutos adicionales a 500 °C, para finalmente ser enfriada bajo flujo continuo de He.

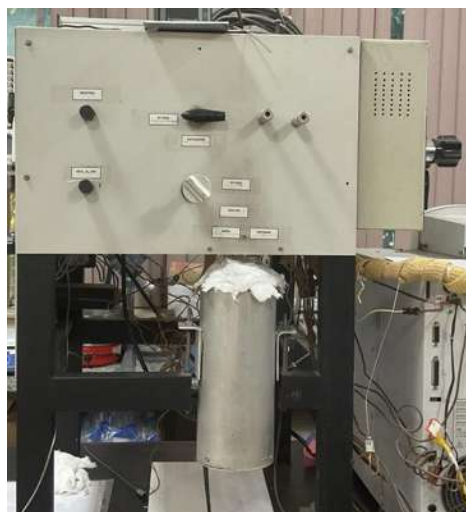


Figura 3.2. *Equipo de reducción ubicada en la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ)*

Después de la reducción, la determinación de la acidez superficial de los catalizadores fue realizada empleando un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics (UERJ). El procedimiento constó de las siguientes etapas:



1. Preparación del sistema: Se estableció un flujo de gas helio (He) de 30 ml/min tanto para la línea de preparación como para la de referencia. Se seleccionaron las válvulas en modo bypass, prepare, y fill.
2. Etapas de tratamiento térmico inicial: El catalizador fue sometido a un calentamiento desde 150 °C con una rampa de 5 °C/min durante 60 minutos (sin enfriamiento posterior). Posteriormente, se elevó la temperatura desde 500 °C a razón de 5 °C/min por 60 minutos. Finalmente, se realizó un último tratamiento a 150 °C durante 20 minutos con una rampa de 5 °C/min (sin enfriamiento forzado).
3. Adsorción de amoníaco: Se cambió el gas de arrastre a amoníaco (NH₃, 30 ml/min) manteniendo el He como gas de referencia (30 ml/min). La muestra permaneció en contacto con el NH₃ durante 60 minutos para permitir la adsorción.
4. Purgado de NH₃ y estabilización: Se restableció el flujo de He como gas portador y se purgó durante 30 minutos. Posteriormente, se esperó hasta que la línea base del detector estuviera estable.
5. Registro de datos y desorción: Se inició el registro de la señal del detector (TCD), seguido de un calentamiento desde 500 °C con una rampa de 10 °C/min durante 20 minutos (sin enfriamiento). Durante esta etapa, se monitoreó la desorción de NH₃ previamente adsorbido.
6. Finalización: La corrida finalizó sin retorno automático a temperatura ambiente. El detector fue desactivado manualmente y no se realizaron modificaciones en las zonas de análisis ni en los flujos de gas.



Figura 3.3. *Unidad de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) ubicada en la Universidad del Estado de Rio de Janeiro (UERJ).*



3.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) llevada a cabo en la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ), Río de Janeiro, Brasil, se realizó para evaluar la reducibilidad de las especies presentes. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo AutoChem II 2920 V3.05 de Micromeritics. El procedimiento consiste, inicialmente, en un pretratamiento a 1000 °C durante 1 hora, bajo un flujo de 30 ml/min de aire sintético y una tasa de calentamiento de 10 °C/min, seguido de una purga con N₂ y posterior enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

Después del pretratamiento, se realiza un calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C a una tasa de 10 °C/min, utilizando una mezcla de 10% de H₂ en N₂ con un flujo de 50 cm³/min. El consumo de H₂ será monitoreado mediante un detector de conductividad térmica (TCD).



Figura 3.4. *Equipo de reducción a temperatura programada (TPR).*



3.2.5. Difracción de rayos-X de ángulo alto

En la difracción de rayos X de ángulo alto, un haz de rayos X incide sobre la muestra con una longitud de onda de 0.5 Å a 2 Å. La muestra difracta el haz en función de la distancia interplanar de cada material y el ángulo de difracción 2θ . La intensidad de los rayos X difractados se mide en relación con el ángulo de difracción y la orientación del material. Esta técnica se utiliza para identificar las fases cristalinas, determinar el tamaño y la orientación de los cristales, analizar perfiles de concentración y estudiar la distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas (Reyes Rojas, 2005). Los análisis de DRX de los catalizadores sintetizados fueron realizados en la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ), Río de Janeiro, RJ, Brasil.

La ley de Bragg es fundamental en esta técnica. Los rayos X con longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, y el haz de rayos X se difracta con ángulo específico en relación con el haz incidente, de acuerdo con la ley de Bragg (**Figura 3.5**). La ley de Bragg se expresa como:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

n es el orden del máximo de difracción,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia interplanar,

θ es el ángulo de difracción.

Esta técnica proporciona información valiosa sobre la estructura cristalina de la muestra analizada.

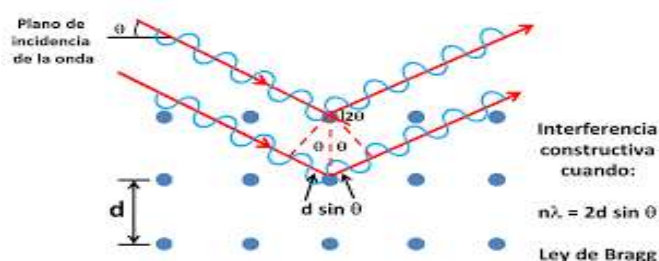


Figura 3.5. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.



3.2.6. Difracción de rayos-X de ángulo bajo

Los análisis de DRX de los catalizadores sintetizados fueron realizados en la Universidad del Estado de Río de Janeiro (UERJ), Río de Janeiro, RJ, Brasil. La difracción de rayos X de ángulo bajo se fundamenta en el mismo fenómeno físico descrito en el apartado 3.2.5, la difracción de un haz de rayos X regida por la ley de Bragg, pero se registra en un intervalo angular reducido, típicamente entre 0.3 y 5° (2θ). De acuerdo con la ley de Bragg, a menor ángulo de difracción θ corresponde una mayor distancia interplanar d; por ello, mientras que el ángulo alto resuelve distancias del orden atómico asociadas a las fases cristalinas, el ángulo bajo es sensible a periodicidades mucho mayores, del orden de varios nanómetros, propias del arreglo mesoestructural ordenado de los materiales mesoporosos (Zhao y col., 1998).

En el caso del soporte SBA-15, esta técnica permite verificar la conservación del arreglo hexagonal bidimensional de simetría $p6mm$ tras la incorporación de las fases activas y del agente quelante. Dicho arreglo da lugar a reflexiones de bajo ángulo asociadas a los planos (100), (110) y (200), ubicadas por debajo de 2° (2θ), cuya presencia simultánea confirma el orden mesoporoso a largo alcance (Kruk y col., 2000). La posición de la reflexión principal (100) permite calcular la distancia interplanar correspondiente mediante la ley de Bragg:

$$d_{100} = \frac{\lambda}{(2 \sin \theta)}$$

Ecuación 3.5

A partir de d_{100} , y dado que el SBA-15 posee una celda hexagonal bidimensional, se determina el parámetro de celda (distancia centro a centro entre poros adyacentes) mediante:

$$a_o = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Ecuación 3.6

Donde:

- d_{100} es la distancia interplanar asociada a la reflexión (100),
- λ es la longitud de onda de los rayos X
- θ es el ángulo de difracción de la reflexión (100),



- a_0 es el parámetro de celda del arreglo hexagonal.

Asimismo, las reflexiones (100), (110) y (200) presentan distancias interplanares en proporción 1: $1/\sqrt{3}$: 1/2, relación que constituye la huella característica de la simetría hexagonal $p6mm$ y permite confirmar la calidad del ordenamiento mesoporoso. Una disminución de la intensidad de estas reflexiones sin desplazamiento angular apreciable se interpreta como una reducción del contraste de densidad electrónica entre la pared silícea y el interior del poro, atribuible a la ocupación de los mesoporos por las especies metálicas (Zhao y col., 1998).

3.3. Reacción de HDO de m-cresol

Las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO) se realizaron en fase gaseosa, en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica y una temperatura de 300 °C. Los experimentos fueron llevados a cabo en el Instituto Nacional de Tecnología (INT), Río de Janeiro, RJ, Brasil (**Figura 3.6**).



Figura 3.6. Unidad de prueba catalítica ubicada en el Instituto Nacional de Tecnología (INT), Río de Janeiro, RJ, Brasil.

Antes de la reacción, los catalizadores fueron reducidos *in situ* en hidrógeno puro (60 ml/min) a 500 °C durante 47 min. Fueron diluidos con carburo de silicio, un material inerte (relación masa



SiC/masa de catalizador = 3.0), con el fin de evitar la formación de puntos calientes en el lecho catalítico.

La mezcla reactiva se obtuvo haciendo pasar un flujo de hidrógeno (60 ml/min) por un saturador que contenía la m-cresol líquido, mantenido a 84°C, de modo que la presión de vapor del m-cresol a esa temperatura permitiera al flujo de hidrógeno arrastrar el compuesto en la proporción molar deseada, alcanzando una razón molar $H_2/m\text{-cresol} = 60$. Las líneas de transferencia se mantuvieron calentadas a 225 °C para evitar la condensación de los productos de reacción que son líquidos a temperatura ambiente, entre ellos el m-cresol no convertido ($P_b = 203\text{ °C}$), el fenol ($P_b = 182\text{ °C}$), el 3-metilciclohexanol ($P_b = 168\text{ °C}$), el tolueno ($P_b = 111\text{ °C}$), el metilciclohexano ($P_b = 101\text{ °C}$) y el ciclohexano ($P_b = 81\text{ °C}$), garantizando así que la totalidad de los productos lleguen en fase gaseosa al sistema de análisis cromatográfico.

Los catalizadores fueron evaluados bajo condiciones de régimen diferencial, operando a conversiones inferiores al 15 %. Bajo estas condiciones, la concentración del reactivo se mantiene prácticamente constante a lo largo del lecho catalítico, lo que permite calcular directamente la tasa de reacción intrínseca sin necesidad de integrar perfiles de concentración. Para ello, se emplearon diferentes valores de W/F (relación entre la masa del catalizador en g y el flujo másico de la molécula modelo en g/h).

Los productos formados en este proceso fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS Agilent Technologies – Modelo 7890A). La columna utilizada fue una HP-INNOWAX, de 50 m de longitud y 0.530 mm de diámetro, con helio como gas de arrastre (flujo de 0.9 ml/min) y una presión de 13.4 psi. El volumen del *loop* fue de 500 μL , la temperatura del inyector de 220 °C y la del detector de ionización de llama (FID) de 300 °C. Los productos de la reacción fueron analizados después de 5 minutos de iniciado el experimento.

Los valores de conversión, tasa de reacción, rendimiento y selectividad de cada producto se calcularon según las siguientes expresiones:



$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n(\text{mol.modelo})_{\text{entrada}} - n(\text{mol.modelo})_{\text{salida}}}{n(\text{mol.modelo})_{\text{entrada}}} \times 100 \quad \text{Ecuación. 3.7.}$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{n(\text{producto } i)}{\sum_o(\text{productos})} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.8.}$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{n(\text{producto } i)}{n(\text{mol.modelo})_{\text{entrada}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.9.}$$

$$\text{Tasa de reaccion (mol. g}_{\text{metal}}^{-1} \text{ h}^{-1}) = \frac{\text{flujo molar (mol.h}^{-1}) \times \text{Conversión}}{\text{masa de metal}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde:

- $n(\text{producto } i)$ = cantidad de materia del producto i presente en el reactor;
- $n(\text{mol. modelo})$ = cantidad de materia del m-cresol;
- Flujo molar = cantidad de materia de m-cresol introducida al reactor por hora.

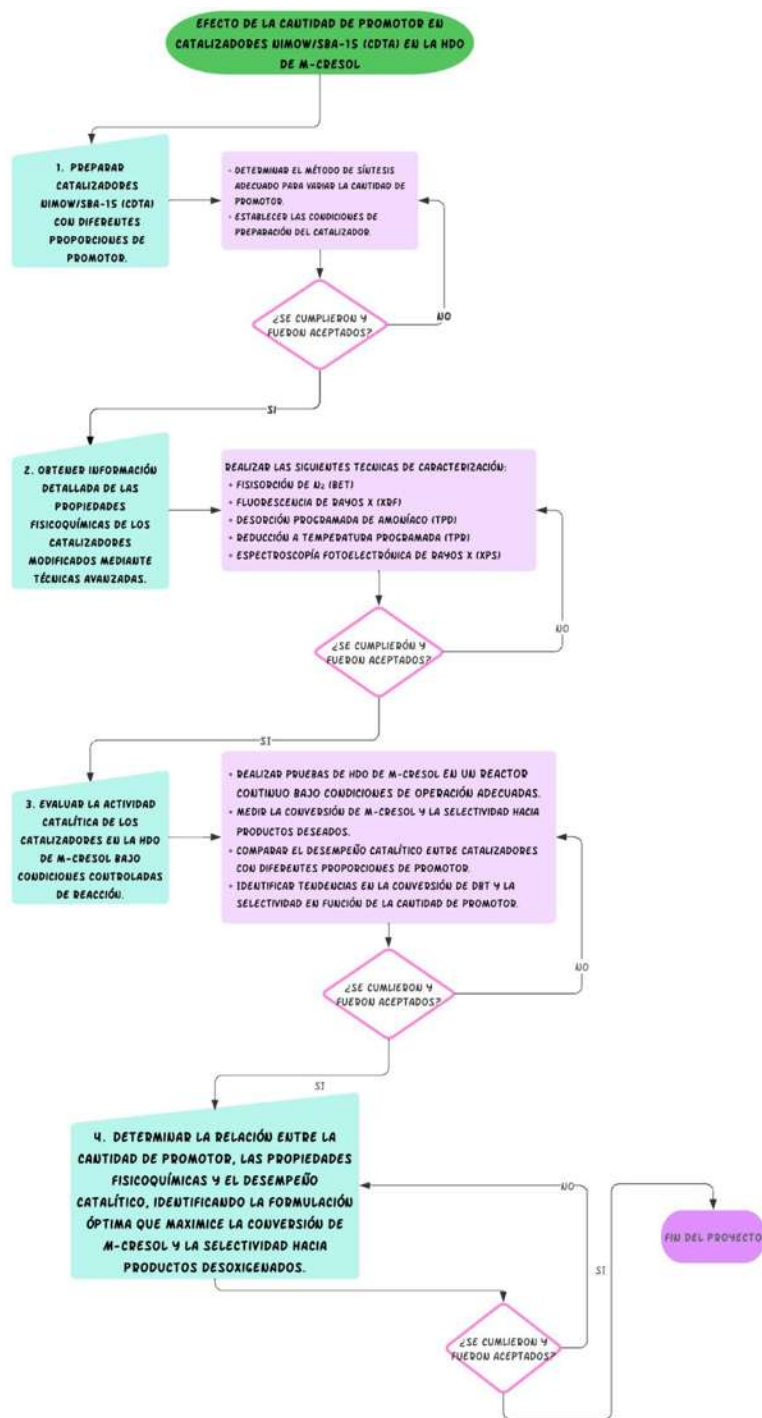


Figura 3.7. Diagrama de flujo lógico de la metodología de la investigación.



CAPITULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4.1. Difracción de rayos X de ángulo alto

Los difractogramas de rayos X de ángulo alto de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{MoW/SBA-15}$ ($x = 0, 1.5, 3$ y 4.5 % en peso de Ni) se muestran en la **figura 4.1**. En todos los materiales se observa una banda ancha centrada alrededor de 13° (2θ), característica de la naturaleza amorfa de la sílice del soporte SBA-15, lo que indica que esta conserva su estructura a nivel pared tras la incorporación de las fases metálicas. No obstante, dado que el análisis se realizó en ángulo amplio, no es posible confirmar la conservación del orden mesoestructural, el cual debe evaluarse mediante difracción de rayos X de ángulo bajo.

Adicionalmente, se observa un conjunto intenso de reflexiones cristalinas en la región de $23\text{--}24^\circ$ (2θ), atribuibles a los planos (002), (020) y (200) de la fase WO_3 monoclinica (JCPDS 43-1035), acompañadas de reflexiones de menor intensidad asignables a la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrómbica (JCPDS 05-0508). La coexistencia de estas señales con la banda amorfa del soporte evidencia la presencia simultánea de dominios cristalinos de los óxidos metálicos y de la sílice amorfa del SBA-15.

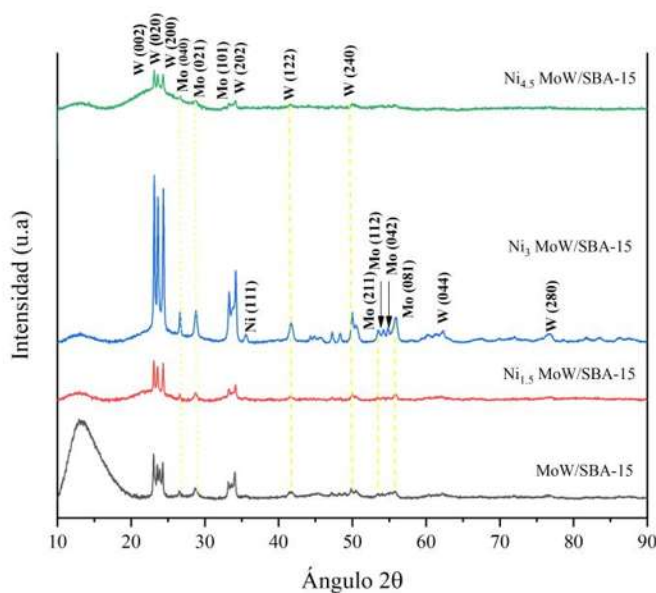


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados $\text{Ni}_x\text{MoW/SBA-15}$ con diferente contenido de níquel ($x=0, 1.5, 3.0$ y 4.5 % en peso).



En el caso del catalizador MoW/SBA-15, la mayor intensidad relativa de la banda alrededor de 13° se atribuye a una mayor contribución del carácter amorfo del soporte SBA-15 en dicha región. Aunque las fases metálicas están presentes en todos los materiales, las variaciones en la intensidad y definición de los picos sugieren diferencias en el grado de cristalinidad y en la interacción metal-soporte. En el catalizador sin promotor (MoW/SBA-15), las reflexiones de WO_3 (JCPDS 43-1035) y MoO_3 (JCPDS 05-0508) presentan baja intensidad, evidenciando una alta dispersión de las especies activas sobre el soporte.

La incorporación de Ni modifica de manera clara el comportamiento estructural de los catalizadores, observándose un efecto dependiente de su concentración. En el catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ no se detectan picos definidos asociados a NiO (JCPDS 47-1049), lo que sugiere que el Ni se encuentra altamente disperso o en tamaños de cristal por debajo del límite de detección de la técnica. Este resultado indica que, a bajas cargas, el Ni no forma fases cristalinas independientes, sino que permanece fuertemente interactuando con las especies de Mo y W o con el soporte, favoreciendo una alta dispersión metálica (Topsoe y col., 1996).

En el catalizador $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ se observa la mayor definición e intensidad de las reflexiones cristalinas de WO_3 y MoO_3 de toda la serie, junto con la aparición de una señal débil atribuible a NiO (JCPDS 47-1049). El aumento en la intensidad y nitidez de los picos evidencia la formación de partículas cristalinas de mayor tamaño, lo que implica una disminución en la dispersión de las especies metálicas. Este comportamiento sugiere que, a esta concentración, el Ni alcanza un umbral a partir del cual se favorecen procesos de nucleación y crecimiento cristalino, asociados a la saturación de los sitios disponibles en el soporte (Bartholomew & Farrauto, 2006). En consecuencia, $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ exhibe el mayor grado de cristalinidad entre los catalizadores evaluados.

Por otro lado, el catalizador $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ presenta nuevamente un patrón con baja intensidad de picos cristalinos, similar al observado en el material con menor contenido de Ni. Este comportamiento sugiere que, a altas concentraciones, el Ni no continúa creciendo como fase cristalina independiente, sino que se redistribuye sobre la superficie del soporte o interactúa con las especies de Mo y W, dando lugar a estructuras altamente dispersas o de bajo orden cristalino. Este efecto puede atribuirse a interacciones más intensas entre los metales y el soporte, así como a la influencia del agente quelante, que limita el crecimiento de cristales a altas cargas metálicas (Klimova y col., 2013).



Estos resultados nos muestran que el Ni ejerce un papel fundamental en la estructura de los catalizadores: a bajas concentraciones favorece la dispersión de las especies metálicas; a concentraciones intermedias promueve la formación de partículas cristalinas de NiO, MoO₃ y WO₃; mientras que a altas cargas induce una redistribución que limita la cristalinidad observable. Este comportamiento no lineal evidencia que la cantidad de promotor controla la dispersión y aglomeración de las fases activas.

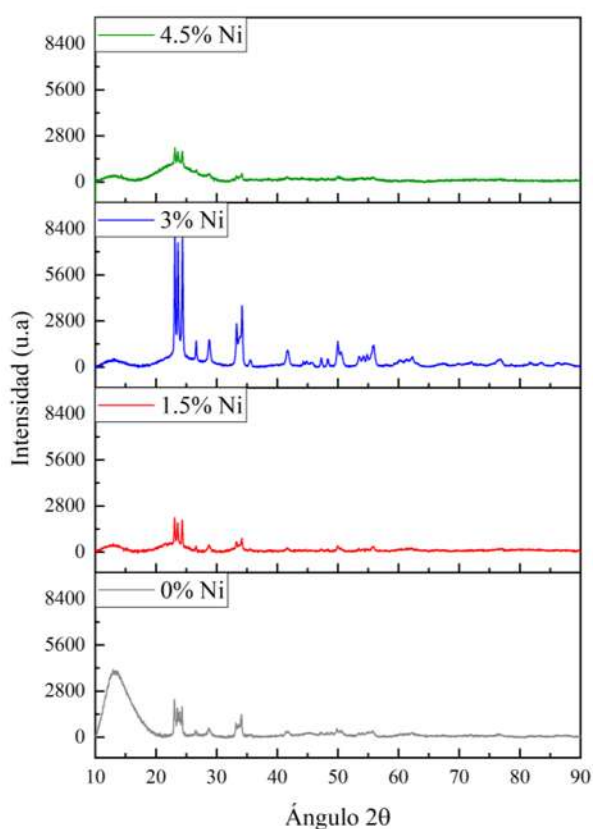


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados NixMoW/SBA-15 con diferente contenido de níquel ($x=0, 1.5, 3.0$ y 4.5% en peso) con escalas separadas.



4.1.1. Estimación del tamaño de cristal

Con el fin de complementar el análisis cualitativo de cristalinidad, se estimó el tamaño promedio del dominio cristalino (D) de la fase cristalina predominante mediante la ecuación de Scherrer (Scherrer, 1918; Patterson, 1939; Cullity y Stock, 2001):

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

donde D es el tamaño promedio de cristal (nm), K es el factor de forma adimensional ($K = 0.9$, correspondiente a cristales aproximadamente esféricos), λ es la longitud de onda de la radiación incidente ($\lambda = 0.15406$ nm, Cu $K\alpha$), β es el ancho total a media altura (FWHM) del pico de difracción corregido por ensanchamiento instrumental mediante la relación de Warren ($\beta^2 = \beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2$, con $\beta_{\text{inst}} = 0.10^\circ$), y θ es la posición angular del máximo del pico. El valor de FWHM se obtuvo mediante ajuste lorentziano del pico seleccionado.

El cálculo se realizó sobre la reflexión (122) de la fase WO_3 monoclinica (JCPDS 43-1035), localizada a $2\theta \approx 41.7^\circ$. Este pico se eligió por estar aislado y libre de solapamiento con otras reflexiones, a diferencia del intenso conjunto de señales en la región $23-24^\circ$ (planos (002), (020) y (200) de WO_3) y del pico a $2\theta \approx 34^\circ$, donde coinciden las reflexiones WO_3 (202) y MoO_3 (101), lo que impide un ajuste confiable en esas zonas. La fase WO_3 se seleccionó como referencia para el cálculo por ser la fase cristalina predominante en los catalizadores, evidenciada por la mayor intensidad relativa de sus reflexiones en todos los difractogramas. Los resultados se resumen en la **Tabla 4.1**.



Tabla 4.1. *Tamaño promedio de cristal (D) de la fase WO₃ estimado por la ecuación de Scherrer a partir de la reflexión (122) a $2\theta \approx 41.7^\circ$ (JCPDS 43-1035).*

Catalizador	2θ	FWHM obs ($^\circ$)	FWHM corr ($^\circ$)	D (nm)
MoW/ CDTA.SBA-15	41.67	1.104	1.099	7.7
Ni _{1.5} MoW/ CDTA.SBA-15	41.64	0.648	0.640	13.3
Ni ₃ MoW/ CDTA.SBA-15	41.70	0.588	0.580	14.7
Ni _{4.5} MoW/ CDTA.SBA-15	41.67	0.501	0.491	17.3

$\beta_{inst} = 0.10^\circ$; $K = 0.9$; $\lambda = 0.15406$ nm (Cu K α). FWHM obtenido por ajuste lorentziano.

Los resultados muestran que el tamaño promedio de cristalito de la fase WO₃ se incrementa de manera progresiva con el contenido de níquel, pasando de 7.7 nm en el catalizador sin promotor (MoW/SBA-15) a 17.3 nm en el de mayor carga (Ni_{4.5}MoW/SBA-15). Este comportamiento indica que la incorporación de níquel favorece el crecimiento de los dominios cristalinos de WO₃, posiblemente al promover procesos de nucleación y coalescencia durante la etapa de calcinación. El tamaño de cristal relativamente pequeño en el catalizador sin promotor (< 8 nm) es consistente con una mayor dispersión de la fase de tungsteno, mientras que el aumento observado a cargas crecientes de Ni sugiere una redistribución de las fases activas que conduce a la formación de cristalitos de mayor tamaño. En todos los casos, los valores obtenidos (7–17 nm) se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura para óxidos metálicos soportados sobre materiales mesoporosos tipo SBA-15 preparados por impregnación (Huirache-Acuña y col., 2013; Vradman y col., 2003).

No fue posible aplicar la ecuación de Scherrer a las fases α -MoO₃ y NiO, debido a que estas se encuentran altamente dispersas sobre el soporte y presentan un carácter parcialmente nanocristalino. En consecuencia, sus reflexiones características exhiben baja intensidad y un perfil ensanchado propio de dominios cristalinos de tamaño reducido, lo que las hace poco distinguibles respecto a la



señal del soporte mesoporoso. En el caso del MoO_3 , sus reflexiones presentan baja intensidad y coinciden parcialmente con las señales del soporte y de la fase WO_3 , condición inherente a un óxido de molibdeno altamente disperso. De manera análoga, la reflexión del NiO (111) a 37.2° solo resulta apreciable en el catalizador $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$, lo que es congruente con una fase de óxido de níquel finamente distribuida sobre la superficie del soporte. Por lo tanto, la baja definición de estas reflexiones no constituye una limitación del análisis, sino que refleja directamente el elevado grado de dispersión y el reducido tamaño de los dominios cristalinos de las fases de Mo y Ni.

4.2. Difracción de rayos X de ángulo bajo

Con el objetivo de evaluar la conservación del orden mesoestructural del soporte SBA-15 tras la incorporación de las fases activas y del agente quelante, se realizó difracción de rayos X de ángulo bajo en el intervalo $0.3\text{--}5^\circ$ (2θ) para los catalizadores $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$, $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ y $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ (**Figura 4.3**). Esta caracterización es complementaria al DRX de ángulo amplio, ya que las reflexiones asociadas al arreglo hexagonal $p6mm$ característico del SBA-15 se ubican por debajo de 2° (2θ), región en la que se hacen evidentes los planos cristalográficos de la mesoestructura (Zhao y col., 1998; Kruk y col., 2000).

En los tres catalizadores se observa una reflexión intensa y definida alrededor de $2\theta \approx 0.91\text{--}0.96^\circ$, atribuible al plano (100) del arreglo hexagonal bidimensional de canales mesoporosos del SBA-15. La presencia de este pico confirma que la estructura mesoporosa ordenada del soporte se conservó después de la impregnación con los precursores metálicos, la incorporación del agente quelante CDTA y el tratamiento de calcinación a 500°C . Este resultado es consistente con lo reportado por Zhao y col., (1998) para SBA-15 calcinado, donde la reflexión (100) constituye la huella digital del arreglo mesoporoso ordenado, y coincide con los criterios de Kruk y col., (2000) y Flodström y col. (2004) para identificar la conservación de la simetría $p6mm$ en SBA-15 funcionalizado.

Adicionalmente, en los tres catalizadores se identifican dos reflexiones secundarias en el intervalo $2\theta \approx 1.5\text{--}1.9^\circ$, atribuibles a los planos (110) y (200) del mismo arreglo hexagonal 2D. En el catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ estas reflexiones aparecen a $2\theta \approx 1.67^\circ$ (110) y 1.92° (200), con la mayor



intensidad y mejor definición del conjunto. En $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ y $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ las reflexiones secundarias se mantienen perceptibles a $2\theta \approx 1.59\text{--}1.60^\circ$ (110) y $1.82\text{--}1.84^\circ$ (200), aunque con menor intensidad y definición. La verificación cuantitativa de la indexación se realizó mediante la relación característica del arreglo hexagonal 2D, $\sin(\theta_{110})/\sin(\theta_{100}) = \sqrt{3} \approx 1.732$, obteniéndose valores experimentales de 1.74, 1.75 y 1.74 para $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW}$, Ni_3MoW y $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW}$, respectivamente. La concordancia de estos cocientes con el valor teórico de $\sqrt{3}$ confirma la asignación de la reflexión secundaria al plano (110) y, por extensión, valida la conservación del arreglo hexagonal $p6mm$ en los tres catalizadores estudiados. La presencia simultánea de las reflexiones (100), (110) y (200) constituye la firma característica de un material mesoporoso hexagonal bien ordenado (Zhao y col., 1998; Kruk y col., 2000).

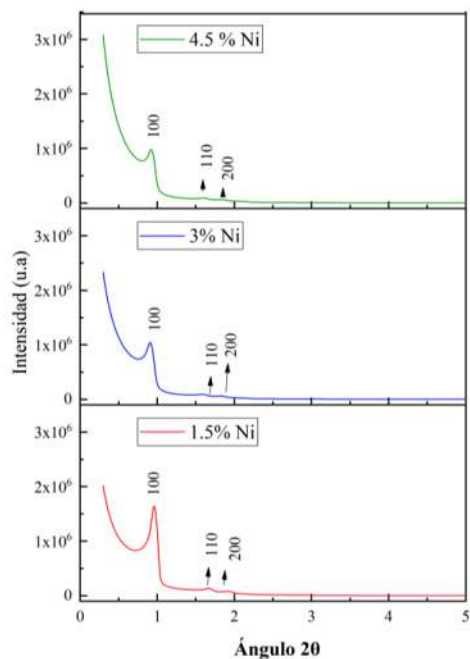


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de bajo ángulo ($0\text{--}5^\circ$ 2θ) de los catalizadores calcinados $\text{Ni}_x\text{MoW/SBA-15}$ con diferente contenido de níquel ($x = 1.5, 3$ y 4.5 % en peso).

Un aspecto cuantitativo relevante es la disminución marcada de la intensidad del pico (100) al incrementar el contenido de promotor: $I(100) = 1.64 \times 10^6$ u.a. para $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW}$, 1.04×10^6 u.a. para Ni_3MoW y 9.83×10^5 u.a. para $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW}$, lo que representa una atenuación de aproximadamente 37



% y 40 % respecto al catalizador de menor carga metálica, respectivamente. Esta tendencia es congruente con la incorporación efectiva de las fases metálicas en el interior de los mesoporos del soporte: la presencia de especies de Ni, Mo y W disminuye el contraste de densidad electrónica entre la pared silícea y el espacio de poro, reduciendo la intensidad del pico (100) sin alterar significativamente su posición angular. Una disminución de intensidad sin desplazamiento del pico se interpreta comúnmente como una señal de que la estructura mesoporosa se mantiene, pero con un grado de llenado de los canales que aumenta con la carga metálica (Kruk y col., 2000; Vradman y col., 2003).

A partir de la posición del pico (100), se estimó el espaciado interplanar (d_{100}) mediante la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$, con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ correspondiente a la radiación Cu K α) y el parámetro de celda hexagonal (a_0) mediante la relación $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$, propia del arreglo hexagonal 2D del SBA-15 (Zhao y col., 1998; Kruk y col., 2000). Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2. *Parámetros estructurales obtenidos a partir del DRX de bajo ángulo de los catalizadores Ni_xMoW/SBA-15.*

Catalizador	2 θ (100) [°]	2 θ (110) [°]	d_{100} [nm]	a_0 [nm]	I (100) [$\times 10^6$ u.a.]
MoW/ CDTA.SBA-15	----	----	----	----	----
Ni _{1.5} MoW/ CDTA.SBA-15	0.96	1.67	9.20	10.62	1.64
Ni ₃ MoW/ CDTA.SBA-15	0.91	1.59	9.70	11.20	1.04
Ni _{4.5} MoW/ CDTA.SBA-15	0.92	1.60	9.60	11.08	0.98

Los valores obtenidos de d_{100} (9.2–9.7 nm) y a_0 (10.6–11.2 nm) se encuentran dentro del intervalo típico reportado en la literatura para SBA-15 calcinado ($d_{100} \approx 9\text{--}12$ nm; $a_0 \approx 10\text{--}13$ nm) (Zhao y col., 1998; Kruk y col., 2000), confirmando que el soporte sintetizado en este trabajo es estructuralmente equivalente al SBA-15 de referencia. Adicionalmente, se observa una ligera disminución del valor de $2\theta_{(100)}$ en Ni₃MoW y Ni_{4.5}MoW respecto a Ni_{1.5}MoW, que se traduce en un incremento marginal de d_{100} y a_0 (de 9.20 a ~ 9.65 nm y de 10.62 a ~ 11.14 nm, respectivamente). Esta variación, aunque pequeña, sugiere una ligera expansión del parámetro de celda con el aumento de la carga metálica,



fenómeno que se ha asociado en la literatura a la incorporación efectiva de especies metálicas en el interior de los canales mesoporosos y a leves distorsiones del arreglo durante la calcinación (Vradman y col., 2003).

En conjunto, los resultados de DRX de bajo ángulo permiten concluir que: (i) el arreglo mesoporoso hexagonal $p6mm$ del soporte SBA-15 se preservó en todos los catalizadores trimetálicos sintetizados, evidenciado por la presencia simultánea de las reflexiones (100), (110) y (200); (ii) los parámetros estructurales calculados ($d_{100} = 9.2\text{--}9.7$ nm; $a_0 = 10.6\text{--}11.2$ nm) son consistentes con los valores reportados en la literatura para SBA-15 calcinado de buena calidad estructural; (iii) la intensidad del pico (100) disminuye marcadamente al incrementar el contenido de níquel (de 1.64 a 0.98×10^6 u.a.) sin desplazamiento angular significativo, lo cual es atribuible a la ocupación progresiva de los canales mesoporosos por las especies metálicas, con la consecuente disminución del contraste de densidad electrónica entre pared silíceo y poro; y (iv) la intensidad relativa de las reflexiones secundarias (110) y (200) también disminuye con la carga metálica, sugiriendo una pérdida parcial del orden a largo alcance, aunque la simetría primaria del arreglo se conserva en los tres materiales. Estos hallazgos son congruentes con la disminución del área superficial específica y del volumen de poro observada por fisisorción de N_2 conforme aumenta la carga metálica, y refuerzan la hipótesis de que las fases activas se depositan preferentemente en el interior de los mesoporos del SBA-15 sin colapsar su estructura.

4.3. Fisisorción de N_2 (BET)

El análisis de fisisorción de N_2 de los catalizadores MoW/SBA-15 y NiMoW/SBA-15 permite evaluar las propiedades texturales del sistema, tales como el área superficial específica (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) y el diámetro promedio de poro, parámetros directamente relacionados con la accesibilidad de los sitios activos y las limitaciones difusionales en reacciones de hidrotratamiento. Las isotermas de adsorción-desorción presentan un comportamiento característico de materiales mesoporosos tipo IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, con ciclos de histéresis en el intervalo de presión relativa (P/P_0) de $0.4\text{--}0.8$ (**Figura 4.4**), asociados a fenómenos de condensación capilar en canales



mesoporosos, lo cual es consistente con la estructura del SBA-15 (Sing y col., 1985; Zhao y col., 1998).

Cabe señalar que no se contó con la medición de fisisorción del SBA-15 puro empleado como soporte; por lo tanto, la evaluación del efecto de la incorporación metálica sobre la textura se realiza a partir de dos referencias complementarias: (i) los valores característicos reportados en la literatura para SBA-15 sintetizado bajo condiciones equivalentes ($S_{\text{BET}} \approx 600\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p \approx 0.5\text{-}1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, estructura tipo IV con histéresis H1; Zhao y col., 1998; Taguchi y Schuth, 2005), y (ii) la comparación interna entre los cuatro catalizadores de la serie, que comparten el mismo lote de soporte y permiten, por si mismos, evidenciar el efecto del contenido de Ni sobre la textura del soporte.

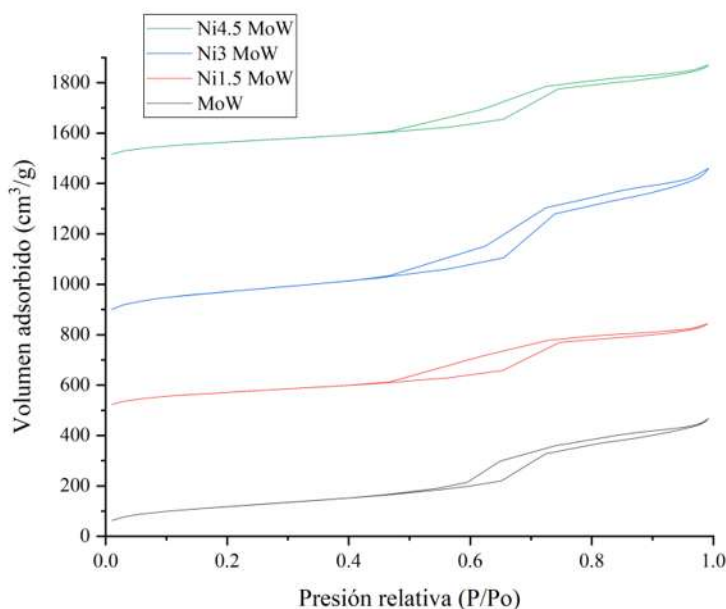


Figura 4.4. *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores $NixMoW/SBA-15$ con diferente contenido de níquel ($x=0, 1.5, 3.0$ y 4.5% en peso).*

Las cuatro isotermas exhiben la forma característica tipo IV con histéresis H1, propia de los materiales mesoporosos ordenados como el SBA-15. La presencia simultánea del escalón de condensación capilar en la región $P/P_o \approx 0.6\text{-}0.75$ y el cierre del loop de histéresis cerca de $P/P_o \approx 0.45$ indican que



el arreglo mesoporoso uniforme del soporte se preservó tras la impregnación con los precursores metálicos. No obstante, la posición exacta del escalón y la nitidez del loop varían entre muestras, lo que evidencia que las fases metálicas sí modificaron la textura interna de los mesoporos sin alterar la arquitectura macroscópica del soporte.

El catalizador MoW/SBA-15 presenta un escalón de condensación capilar nítido y definido en $P/P_0 \approx 0.72$, con un loop de histéresis cerrado y de ramas paralelas (H1 clásico). El área superficial específica ($429.02 \text{ m}^2/\text{g}$) y el volumen de poro ($0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$) son menores que los valores típicos reportados para el SBA-15 puro en la literatura ($S_{\text{BET}} \approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$, Zhao y col., 1998), lo que indica que la sola incorporación de las fases Mo y W ya modificó la textura del soporte. Sin embargo, la preservación de la forma de la isoterma y la nitidez del escalón evidencian que no ocurrió un colapso estructural significativo (Tabla 4.3), en concordancia con los resultados de DRX que muestran baja intensidad en las fases cristalinas y una alta dispersión de las especies oxídicas.

Tabla 4.3. *Propiedades texturales.*

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{ads} (nm)	D_{des} (nm)
MoW/ SBA-15	429.02	0.72	6.31	5.90
Ni _{1.5} MoW/ SBA-15	412.18	0.57	6.34	5.43
Ni ₃ MoW/ SBA-15	599.41	0.96	7.06	6.30
Ni _{4.5} MoW/ SBA-15	413.31	0.62	6.80	6.80

La incorporación de Ni en baja concentración (Ni_{1.5}MoW/SBA-15) produce dos efectos diferenciables: una disminución del área superficial específica ($412.18 \text{ m}^2/\text{g}$) y del volumen de poro ($0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$) respecto al catalizador sin promotor, y un desplazamiento del escalón de condensación capilar a $P/P_0 \approx 0.65$ (frente a 0.72 del MoW/SBA-15). Esta combinación es diagnóstica de un estrechamiento del diámetro efectivo de los mesoporos, atribuible al depósito de especies de Ni altamente dispersas en el interior de los canales, que reduce su sección transversal. Este resultado es



consistente con la ausencia de señales cristalinas de NiO en DRX (indicativa de la alta dispersión del níquel) y con el desplazamiento del pico BJH a 4.2 nm en este catalizador (**Figura 4.5**), respecto a los 5.4 nm observados en MoW/SBA-15.

En contraste, el catalizador Ni₃MoW/SBA-15 exhibe un comportamiento opuesto al observado en Ni_{1.5}MoW/SBA-15: el escalón de condensación capilar se desplaza a $P/P_0 \approx 0.74$ y aparece más gradual (menos abrupto), lo que indica una distribución de poros más ancha. Esto se acompaña de un incremento marcado del área superficial específica (599.41 m²/g) y del volumen de poro (0.96 cm³/g), un aumento del diámetro promedio (~ 7.06 nm) y una intensificación notable del pico BJH centrado en 6.3 nm. El aumento de S_{BET} no es una recuperación de la estructura del SBA-15 puro, sino el resultado conjunto de la reorganización de las especies metálicas durante la calcinación (que abre canales antes parcialmente obstruidos), de la posible generación de rugosidad superficial adicional, y de la contribución de superficies externas asociadas a los dominios cristalinos de NiO, MoO₃ y WO₃ formados a esta carga intermedia, evidenciados por DRX.

El catalizador Ni_{4.5}MoW/SBA-15 presenta un escalón de condensación capilar nítido en $P/P_0 \approx 0.74$, similar en posición al de Ni₃MoW/SBA-15 pero con menos capacidad de adsorción total. El área superficial específica (413.31 m²/g) y el volumen de poro (0.62 cm³/g) son significativamente menores que los de Ni₃MoW/SBA-15, mientras que el pico BJH (6.2 nm) muestra una intensidad intermedia. Este comportamiento sugiere que, a altas cargas de Ni, predominan fenómenos de acumulación y redistribución de las especies metálicas que reducen el volumen accesible sin alterar significativamente la geometría de los poros restantes, en concordancia con el patrón de DRX que evidencia una mayor cristalinidad de las fases segregadas.

La distribución de tamaño de poro BJH (**Figura 4.5**) corrobora de manera independiente lo observado en las isothermas. Todos los catalizadores conservan un pico dominante en la región mesoporosa entre 4 y 7 nm, característica del SBA-15, lo que confirma la preservación de la arquitectura del soporte. Sin embargo, la posición exacta del pico varía con el contenido de Ni: 5.4 nm para MoW/SBA-15, 4.2 nm para Ni_{1.5}MoW/SBA-15 (desplazamiento a menor diámetro, consistente con el estrechamiento de poros por especies de Ni altamente dispersas), 6.3 nm para Ni₃MoW/SBA-15 y 6.2 nm para Ni_{4.5}MoW/SBA-15 (ligero ensanchamiento). La intensidad significativamente mayor del pico de



Ni₃MoW/SBA-15 refleja una mayor disponibilidad de volumen de poro efectivo y, por tanto, una mayor accesibilidad para moléculas reactivas.

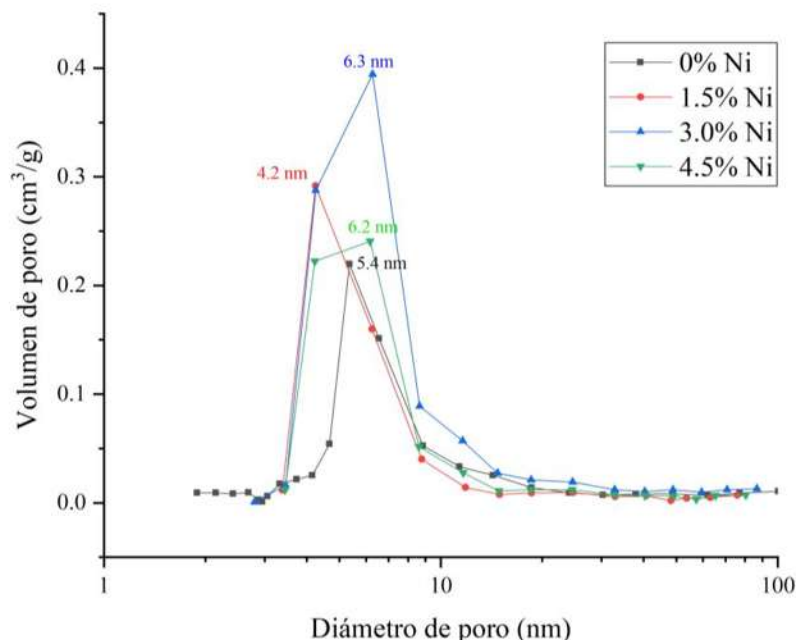


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro (BJH) de los catalizadores Ni_xMoW/SBA-15 con diferente contenido de níquel ($x=0, 1.5, 3.0$ y 4.5% en peso).

En conjunto, los resultados de fisisorción de N₂ evidencian que la incorporación de las fases metálicas sí modificó la textura del soporte SBA-15, de manera dependiente del contenido de Ni: a baja carga (Ni_{1.5}MoW/SBA-15) predomina el estrechamiento de poros por especies altamente dispersas; a carga intermedia (Ni₃MoW/SBA-15) la reorganización y cristalización parcial de las fases metálicas se traduce en un ensanchamiento de la distribución de poros y un incremento del área superficial accesible; y a alta carga (Ni_{4.5}MoW/SBA-15) la acumulación de especies metálicas reduce el volumen accesible sin alterar significativamente la geometría de los poros restantes. La preservación de la forma tipo IV con histéresis H1 y la persistencia de un pico BJH definido en la región mesoporosa confirman, que la arquitectura del soporte SBA-15 no colapsó en ninguno de los casos, en



concordancia con los resultados de DRX de bajo ángulo que evidencian la conservación del arreglo hexagonal p6mm.

4.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) permitió determinar la composición global de los catalizadores, evidenciando que la incorporación de las especies activas depende de manera no lineal del contenido de Ni y del proceso de síntesis asistido por CDTA. En todos los materiales, el SiO_2 constituye la fase mayoritaria (75.27–84.31 % en peso), lo cual es consistente con la naturaleza del soporte SBA-15 y confirma que la incorporación de las fases metálicas no compromete su integridad estructural. Sin embargo, se observan variaciones significativas en la proporción relativa de MoO_3 , WO_3 y NiO , lo que indica que la presencia de Ni influye directamente en la distribución de las especies metálicas.

Tabla 4.4. Composición elemental expresada como óxidos (% peso) de los catalizadores NiMoW/SBA-15 obtenida por XRF.

Catalizador	SiO_2	MoO_3	WO_3	NiO	Otros óxidos
MoW/SBA-15 (CDTA)	84.31	6.42	7.76	-----	1.51
Ni1.5MoW/SBA-15 (CDTA)	79.68	8.20	7.86	3.03	1.23
Ni3MoW/SBA-15 (CDTA)	75.27	3.70	17.17	1.82	2.04
Ni4.5MoW/SBA-15 (CDTA)	77.49	5.77	9.00	5.89	1.85

Otros óxidos corresponden a la suma de P_2O_5 , SeO_2 , Al_2O_3 , CaO , CeO_2 , Fe_2O_3 y trazas detectadas por XRF. La composición se expresa en % peso total.



En particular, el catalizador $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ presenta una composición atípica caracterizada por un incremento notable en el contenido de WO_3 (17.17 %), acompañado de una disminución de MoO_3 (3.70 %) y NiO (1.82 %). Este comportamiento indica la existencia de efectos competitivos durante la impregnación, probablemente asociados a la formación de complejos con el agente quelante, que favorecen la incorporación preferencial de tungsteno. Esta descompensación en la relación Mo/W es consistente con los resultados de DRX, donde se observa una mayor cristalinidad en este material, lo que indica que el exceso de tungsteno podría promover la formación de dominios cristalinos más definidos. No obstante, el incremento simultáneo en el área superficial específica y volumen de poro observado por fisisorción de N_2 sugiere que estas fases no generan un bloqueo significativo de la estructura, sino que podrían localizarse preferentemente en la superficie externa o en regiones accesibles del soporte.

Por otro lado, el catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ presenta una relación más equilibrada entre MoO_3 (8.20 %) y WO_3 (7.86 %), junto con un contenido de NiO (3.03 %) acorde con su carga nominal, lo que indica una incorporación más homogénea de las fases activas. Este comportamiento es coherente con los resultados de DRX, donde no se detectan fases cristalinas de NiO , sugiriendo una alta dispersión del promotor. Sin embargo, la disminución en las propiedades texturales observada por BET indica que dicha dispersión ocurre principalmente dentro de los canales mesoporosos, contribuyendo al bloqueo parcial de la porosidad.

En el caso del catalizador $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$, el mayor contenido de NiO (5.89 %) confirma una mayor incorporación del promotor; sin embargo, la relación Mo/W se mantiene más cercana a la del catalizador de referencia. A pesar de ello, los resultados de DRX y fisisorción sugieren que, a altas cargas de Ni, predominan fenómenos de redistribución o acumulación de especies metálicas, lo que conduce a una disminución en el área superficial específica y a la formación de estructuras menos ordenadas. Esto indica que una mayor cantidad de Ni no necesariamente se traduce en una mejor dispersión ni en una distribución óptima de las fases activas.

Desde el punto de vista catalítico, las diferencias composicionales observadas por XRF permiten racionalizar el comportamiento en la hidrodeshidrogenación de m-cresol. El catalizador $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$, con una distribución balanceada de Mo y W y una adecuada incorporación de Ni, presenta una alta selectividad hacia tolueno, lo que sugiere una predominancia de la ruta de



desoxigenación directa (DDO). En contraste, la descompensación en la relación Mo/W en $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$, junto con su menor contenido efectivo de Ni, podría limitar la formación de sitios activos óptimos, lo que se refleja en una menor selectividad y la aparición de productos intermedios. Finalmente, el catalizador $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$, a pesar de presentar la mayor actividad, muestra que el incremento en el contenido de Ni favorece la tasa de reacción, pero no necesariamente una distribución eficiente de los metales, lo que puede afectar la selectividad del proceso.

Es importante destacar que el XRF proporciona información sobre la composición global del material y al integrarse con los resultados de DRX y fisisorción de N_2 , permite establecer que la cantidad de Ni influye de manera significativa en la incorporación relativa de Mo y W, generando efectos competitivos que determinan la estructura, accesibilidad y desempeño catalítico de los materiales.

4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis conjunto de TPR y DRX posterior al TPR permite establecer que la incorporación de Ni modifica no solo la reducibilidad del sistema MoW/SBA-15, sino también la naturaleza y accesibilidad de los sitios catalíticamente relevantes. En sistemas de hidrodeshidrogenación, la literatura coincide en que la reacción requiere un comportamiento bifuncional, en el que un sitio participa en la activación del hidrógeno y otro en la activación del enlace C–O de la molécula oxigenada. En este sentido, los sitios metálicos son responsables de la disociación de H_2 , mientras que los sitios oxofílicos o interfaciales favorecen la adsorción del oxígeno y la posterior ruptura del enlace C–O (Mortensen y col., 2011; Mortensen y col., 2013).

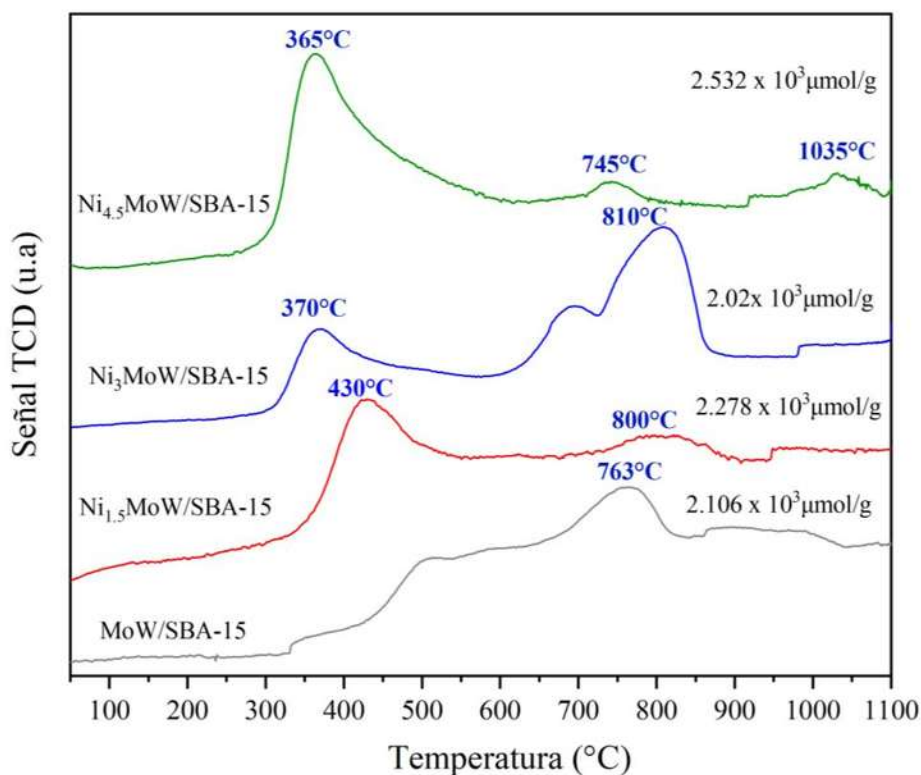


Figura 4.6. Perfiles de reducción a temperatura programada (H_2 -TPR) de los catalizadores $Ni_xMoW/SBA-15$, con $x = 0, 1.5, 3.0$ y 4.5 % en peso de Ni.

En el catalizador MoW/SBA-15, el perfil de TPR muestra señales amplias y desplazadas a temperaturas altas, con un máximo principal de reducción ubicado en 763°C , lo que indica que predominan especies de Mo y W de difícil reducción, probablemente altamente dispersas o fuertemente interactuando con la sílice. Después del tratamiento reductor, el DRX muestra la formación de fases parcialmente reducidas asignadas a MoO_2 y Mo_4O_{11} , lo que indica que el molibdeno sufre una reducción parcial bajo las condiciones del TPR (**Figura 4.7**). A partir de estos resultados puede inferirse que, en ausencia de Ni, el sistema posee especies oxídicas reducidas capaces de generar centros oxofílicos, pero con una capacidad más limitada para activar hidrógeno



de manera eficiente, debido a la ausencia de un promotor claramente hidrogenante. Por ello, aunque existen especies potencialmente activas para la interacción con grupos oxigenados, la baja reducibilidad global del sólido sugiere una menor disponibilidad de sitios bifuncionales efectivos. Esta interpretación es consistente con el principio general de que la HDO ocurre por cooperación entre especies capaces de activar H_2 y especies capaces de polarizar el enlace C–O.

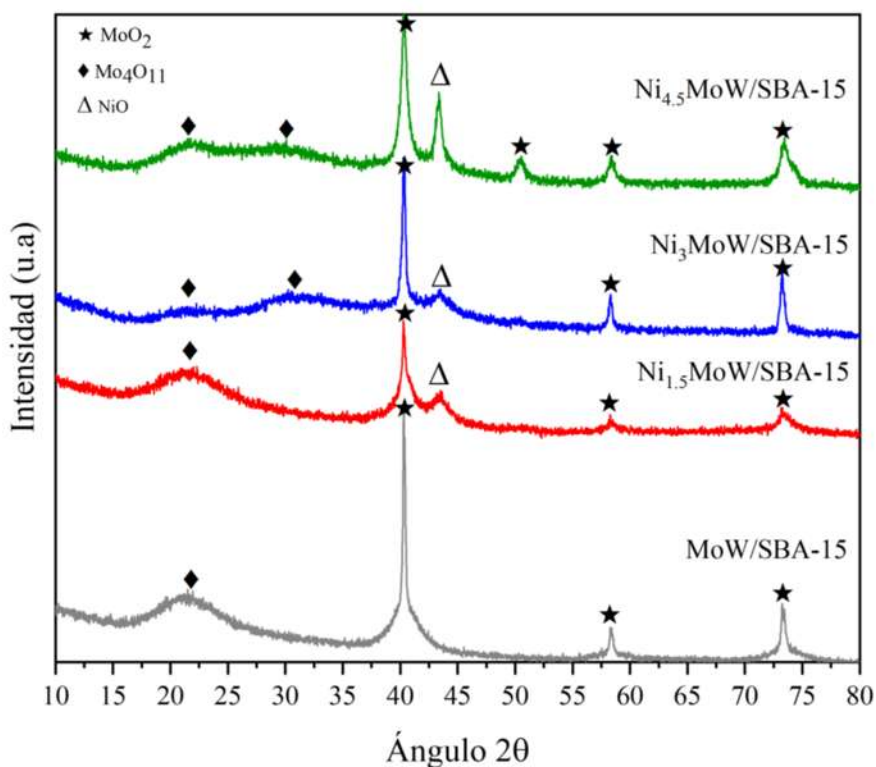


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de los catalizadores $Ni_xMoW/SBA-15$ (CDTA) después del tratamiento de reducción asociado al análisis TPR, con $x = 0, 1.5, 3.0$ y 4.5 % en peso de Ni. Las reflexiones se asignaron a MoO_2 (JCPDS 32-0671), Mo_4O_{11} (JCPDS 05-0337, asignación tentativa) y NiO cúbico (JCPDS-04-0835).

Con la incorporación de níquel, particularmente en $Ni_{1.5}MoW/SBA-15$, el desplazamiento del consumo de H_2 hacia menores temperaturas indica que el Ni facilita la reducción del sistema y, por



tanto, favorece la generación de superficies más reactivas. En este caso se observa un máximo principal de reducción en 430 °C, acompañado de una contribución más amplia hacia ~800 °C asociada a las especies de Mo y W de mayor interacción con el soporte. En términos de sitios activos, esto sugiere que el níquel introduce o promueve sitios de activación de hidrógeno, mientras que las especies parcialmente reducidas de Mo pueden actuar como centros con mayor afinidad por el oxígeno. Sin embargo, con las técnicas disponibles en esta etapa no puede afirmarse de manera concluyente si el sitio activo corresponde a una fase definida Ni–Mo–W, a dominios contiguos Ni⁰/MoO_x, o a una interfaz entre especies metálicas y oxídicas. Lo que sí puede sostenerse es que la mayor dispersión y la reducción facilitada observadas para Ni_{1.5}MoW/SBA-15 favorecen la formación de un mayor número de sitios interfaciales accesibles, lo cual es consistente con su comportamiento catalítico más selectivo hacia tolueno.

En Ni₃MoW/SBA-15, el perfil de TPR presenta múltiples máximos, identificables en 370 °C, ~695 °C (a modo de hombro) y ~810 °C, y el DRX pos-TPR muestra las reflexiones más definidas de la serie, con señales atribuidas a MoO₂, Mo₄O₁₁ y NiO. Esto sugiere un sistema más heterogéneo, en el que coexisten especies con diferentes grados de reducción e interacción con el soporte. Desde el punto de vista catalítico, esta heterogeneidad puede interpretarse como la coexistencia de varios tipos de sitios: por una parte, sitios más fácilmente reducibles capaces de activar hidrógeno, y por otra, especies oxídicas o parcialmente reducidas que conservan carácter oxofílico. No obstante, una mayor cristalinidad significa que las fases metálicas forman partículas más grandes y separadas, en lugar de distribuirse uniformemente sobre el soporte. Esto reduce el contacto entre el Ni y las especies de Mo/W, y disminuye la cantidad de sitios activos en la interfaz entre el metal y el soporte. Por ello, aunque esta muestra puede contener una diversidad de sitios catalíticos, no necesariamente presenta la configuración más eficiente para la HDO selectiva de m-cresol.

Para Ni_{4.5}MoW/SBA-15, el mayor consumo total de hidrógeno indica la presencia de una mayor cantidad de especies reducibles, lo que sugiere una mayor densidad potencial de sitios relacionados con la activación de hidrógeno. El perfil exhibe un máximo dominante a baja temperatura, en torno a 365 °C, junto con contribuciones menores a ~745 °C y ~1035 °C. Sin embargo, el DRX pos-TPR evidencia que siguen presentes especies residuales de NiO junto con fases reducidas de molibdeno, lo cual indica que el exceso de promotor no conduce a una superficie completamente homogénea. En consecuencia, el aumento de la carga de Ni puede incrementar la cantidad total de sitios activos



potenciales, pero no necesariamente su eficiencia intrínseca. En otras palabras, una mayor cantidad de Ni favorece la reducibilidad y la densidad de sitios disponibles, pero también puede introducir heterogeneidad estructural o redistribución metálica que afecte la selectividad del sistema.

Los resultados sobre HDO de m-cresol en catalizadores de Ni soportados en SBA-15, sugieren que los sitios más favorables para la desoxigenación no corresponden simplemente a partículas metálicas grandes de Ni, sino a átomos superficiales con enlaces incompletos, es decir, con vacancias de coordinación que les permiten interactuar con moléculas externas y, sobre todo, a las interfaces entre el metal y el soporte o entre el metal y las fases oxofílicas, donde se facilita la activación del enlace C–O. En sistemas Ni/SBA-15 se ha reportado que las partículas pequeñas favorecen la formación de tolueno, mientras que partículas más grandes favorecen hidrogenólisis y formación de CH₄; además, la literatura también señala que la región interfacial metal/sitio oxofílico puede comportarse como el verdadero sitio activo de desoxigenación (Francisco, 2023). Por consiguiente, en el sistema Ni–Mo–W/SBA-15 los sitios activos más probables para HDO serían sitios bifuncionales interfaciales, en los que el Ni participe principalmente en la activación de H₂, mientras que especies parcialmente reducidas de Mo y posiblemente de W, contribuyan a la adsorción/polarización del oxígeno del m-cresol.

Para afirmar con mayor solidez la naturaleza del sitio activo se requeriría corroborar adicionalmente mediante técnicas como XPS, Raman o caracterización in situ/operando. Por tanto, en esta tesis lo más riguroso es afirmar que los resultados sugieren que la introducción de Ni favorece la generación de sitios bifuncionales más eficientes, asociados a una mejor reducibilidad y a una mayor proporción de interfaces entre especies metálicas y oxídicas, sin sobreinterpretar la existencia de una fase activa específica.

Los resultados indican que el contenido de Ni modula la formación de los sitios catalíticamente relevantes de tres maneras: (i) facilita la reducción y, por tanto, la generación de sitios para activación de H₂; (ii) modifica la dispersión y el grado de contacto entre las especies de Ni, Mo y W; y (iii) cambia la proporción de interfaces metal–óxidos potencialmente responsables de la ruptura del enlace C–O. Así, Ni_{1.5}MoW/SBA-15 parece favorecer una configuración más dispersa e interfacial; Ni₃MoW/SBA-15 presenta una mayor heterogeneidad estructural; y Ni_{4.5}MoW/SBA-15 ofrece una



mayor densidad global de especies reducibles, aunque no necesariamente la superficie más uniforme o selectiva.

4.6. Desorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Los resultados de NH₃-TPD muestran que los catalizadores MoW/SBA-15, Ni_{1.5}MoW/SBA-15 y Ni_{4.5}MoW/SBA-15 presentan un máximo principal de desorción en la región de acidez débil (100-250°C), así como una contribución más amplia hacia temperaturas mayores (acidez media, 250-400°C) (**Figura 4.8**). A partir de los datos experimentales de TPD-NH₃, el máximo del perfil de desorción se localiza en 215.94 °C para MoW/SBA-15, 230.90 °C para Ni_{1.5}MoW/SBA-15 y 235.78 °C para Ni_{4.5}MoW/SBA-15. Estos resultados indican que la incorporación de Ni desplaza el máximo principal de desorción hacia temperaturas mayores respecto al catalizador sin promotor, lo que sugiere un incremento en la fuerza de interacción del NH₃ con la superficie. Sin embargo, los valores obtenidos para Ni_{1.5}MoW/SBA-15 y Ni_{4.5}MoW/SBA-15 son cercanos entre sí, por lo que la diferencia entre ambos es considerada moderada.

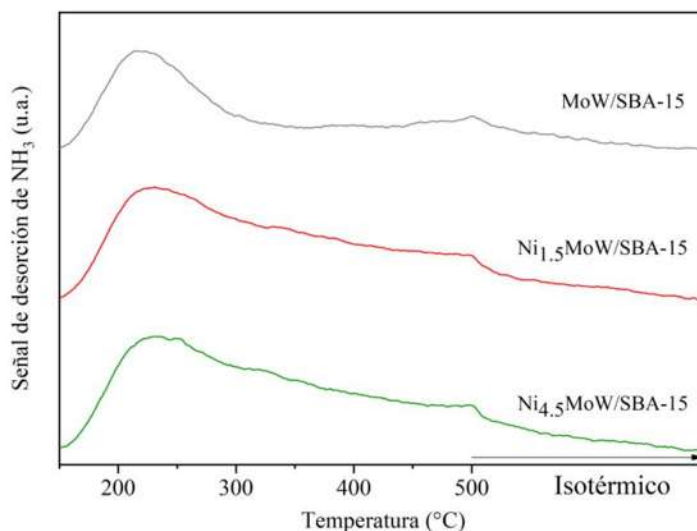


Figura 4.8. Perfiles de desorción de NH₃ (NH₃-TPD) de los catalizadores Ni_xMoW/SBA-15, con $x = 0, 1.5$ y 4.5 % en peso de Ni.



Además del desplazamiento en la temperatura de desorción, la cantidad total de NH_3 adsorbido también aumenta con la incorporación de Ni. Los valores obtenidos fueron de 365.07 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ para MoW/SBA-15, 602.90 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ para $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ y 598.86 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ para $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$. Esto indica que los catalizadores promovidos con Ni presentan una mayor cantidad de sitios accesibles para la adsorción de amoníaco que el material MoW/SBA-15, mientras que entre $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ y $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ la cantidad adsorbida es prácticamente la misma. En consecuencia, el efecto principal del promotor no parece manifestarse en un aumento adicional importante del número total de sitios ácidos al pasar de 1.5 a 4.5 % de Ni, sino en una ligera modificación de la fuerza relativa con la que el NH_3 interactúa con la superficie.

De acuerdo con la clasificación reportada para materiales tipo SBA-15 modificados, las señales de desorción ubicadas entre 200 y 400 °C corresponden principalmente a sitios ácidos de fuerza media, mientras que las contribuciones por encima de 400 °C se asocian con sitios más fuertes. Con base en este criterio, puede afirmarse que en los tres catalizadores analizados predominan los sitios ácidos débiles y medios, acompañados por una fracción menor de sitios fuertes (Vargas Villagrán, 2019).

Este comportamiento es consistente con la respuesta catalítica observada en la HDO de m-cresol. Los catalizadores promovidos con Ni no solo exhiben una mayor cantidad de NH_3 adsorbido que MoW/SBA-15, sino también un desplazamiento del máximo principal de desorción hacia temperaturas mayores, lo que sugiere una superficie más favorable para la adsorción y activación de compuestos oxigenados. No obstante, dado que $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$ y $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ presentan cantidades de NH_3 adsorbido muy similares, las diferencias en actividad catalítica entre ambos materiales no pueden atribuirse únicamente a la acidez superficial, sino también a cambios en la función metálica y en la interacción entre las especies Ni–Mo–W. Debe señalarse, además, que no se cuenta con el resultado de NH_3 -TPD para el catalizador $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$, por lo que no es posible establecer una tendencia completa de acidez en función del contenido de Ni.

Finalmente, es importante considerar que la técnica de TPD- NH_3 permite evaluar la cantidad relativa y la fuerza aparente de los sitios ácidos, pero no distingue de manera directa entre sitios Brønsted y Lewis. Por ello, la interpretación de estos resultados debe limitarse a la distribución global de la



acidez y evitar asignaciones específicas sobre la naturaleza química de los sitios sin el apoyo de técnicas complementarias (Vargas Villagrán, 2019).

4.7. Reacción de HDO de m-cresol

La reacción de hidrogenación (HDO) del m-cresol se llevó a cabo a 300 °C y presión atmosférica. Los catalizadores fueron previamente reducidos a 500 °C antes de los ensayos catalíticos. Se emplearon masas catalíticas ajustadas para obtener conversiones cercanas al 10%, lo cual permitió operar bajo condiciones de régimen diferencial.

Los resultados de reacción evidenciaron que la incorporación de níquel es determinante para activar el sistema MoW/SBA-15(CDTA). Bajo las condiciones de reacción empleadas, el catalizador MoW/SBA-15 no presentó conversión detectable, mientras que los catalizadores promovidos con Ni sí mostraron actividad, lo que indica que el promotor no solo incrementa la capacidad hidrogenante del sistema, sino que además favorece la generación de sitios activos capaces de participar en la ruptura del enlace C–O, condición indispensable para la formación de productos desoxigenados.

Tabla 4.5. Conversión, rendimiento de desoxigenación y tasas de reacción obtenidas en la HDO de m-cresol sobre los catalizadores MoW/SBA-15(CDTA) y Ni_xMoW/SBA-15(CDTA) (x = 1.5, 3 y 4.5).

Catalizador	Masa de catalizador	Rendimiento de desoxigenación	Conversión	Tasa de reacción (mmol/min. gcat)	Tasa de reacción (mmol/min. gmetal)	W/F (h)
MoW	0.0512 g	0.0%	0.0%	0	0	0.22
Ni _{1.5} MoW	0.0102 g	9.4%	9.4%	0.32	1.87	0.04
Ni ₃ MoW	0.0063 g	7.5%	7.8%	0.41	2.22	0.03
Ni _{4.5} MoW	0.0043 g	11.0%	11.2%	0.90	4.43	0.02



Al comparar los catalizadores promovidos, se observa que Ni_{1.5}MoW/SBA-15 alcanzó una conversión de 9.4 % y una tasa de reacción de 0.32 mmol·min⁻¹·gcat⁻¹, con una selectividad sobresaliente hacia tolueno de 94.87 %, acompañada únicamente por pequeñas fracciones de CH₄ (1.8 %) y de productos parcialmente hidrogenados tipo m-ANO + m-ENO (2.67 %). Este comportamiento indica que, en este catalizador, predominó claramente la ruta de desoxigenación directa (DDO), ya que el tolueno fue prácticamente el único producto relevante. En términos catalíticos, esto sugiere que una baja carga de Ni favoreció una distribución adecuada de los sitios activos, suficiente para promover la eliminación directa del grupo oxigenado sin una contribución destacada de rutas paralelas de hidrogenación parcial.

Tabla 4.6. *Selectividad de productos obtenida en la HDO de m-cresol sobre los catalizadores MoW/SBA-15(CDTA) y Ni_xMoW/SBA-15(CDTA) (x = 1.5, 3.0 y 4.5).*

Catalizadores	Selectividad				
	CH ₄	m-ano + m-eno	m-ona	Tolueno	Fenol
MoW	0	0	0	0	0
Ni _{1.5} MoW	1.8	2.67	0	94.87	0
Ni ₃ MoW	1.6	7.45	2.62	84.98	0.91
Ni _{4.5} MoW	1.1	5.56	0.77	89.46	0.47

En el caso de Ni₃MoW/SBA-15, la conversión fue de 7.8 %, con una tasa de reacción mayor, de 0.41 mmol·min⁻¹·gcat⁻¹. Aunque este catalizador mantuvo al tolueno como producto principal (84.98 %), presentó una mayor formación de compuestos oxigenados intermedios, particularmente m-ANO + m-ENO (7.45 %) y m-ONA (2.62 %), además de una pequeña fracción de fenol (0.91 %). Este cambio en la distribución de productos indica que, aunque la DDO continuó siendo la vía dominante, la



contribución de rutas de hidrogenación parcial y/o tautomerización fue mayor que en $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$. Es importante señalar que en la comparación de la conversión entre $\text{Ni}_{1.5}$ y Ni_3 debe tomarse en cuenta que ambos materiales fueron evaluados con diferentes valores de W/F; por ello, la tasa específica de reacción es un descriptor más adecuado de la actividad. Desde esta perspectiva, $\text{Ni}_3\text{MoW/SBA-15}$ fue más activo que $\text{Ni}_{1.5}\text{MoW/SBA-15}$, pero menos selectivo hacia la desoxigenación directa.

El catalizador $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ presentó el mejor desempeño global, con la mayor conversión (11.2 %) y la mayor tasa de reacción ($0.90 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$), aun cuando fue evaluado al menor valor de W/F del conjunto. Este resultado es particularmente relevante, porque indica que su mayor actividad no puede atribuirse a un mayor tiempo de contacto, sino a una mejora real en la capacidad catalítica del material. En cuanto a la selectividad, el tolueno siguió siendo el producto mayoritario (89.46 %), mientras que la formación de CH_4 (1.1 %), m-ANO + m-ENO (5.56 %) y m-ONA (0.77 %) se mantuvo relativamente baja. En consecuencia, $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$ combinó una elevada actividad con una selectividad todavía fuertemente orientada hacia DDO, aunque con una contribución moderada de rutas de hidrogenación parcial.

La **Figura 4.9** resume las conversiones alcanzadas por los cuatro catalizadores, donde se aprecia que el sistema sin níquel (MoW/SBA-15) es inactivo y que la conversión aumenta con el contenido de Ni hasta el máximo de 11.2% en $\text{Ni}_{4.5}\text{MoW/SBA-15}$.

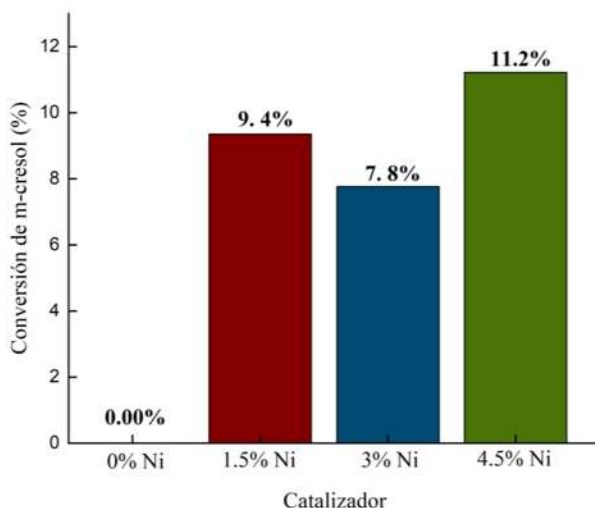


Figura 4.9. Conversión de m-cresol obtenida en la HDO sobre los catalizadores MoW/SBA-15(CDTA) y $Ni_xMo.W/SBA-15(CDTA)$ ($x=1.5, 3$ y 4.5).

Dichos resultados muestran una tendencia clara: la presencia de Ni incrementó la actividad catalítica del sistema, pero su efecto sobre la selectividad no fue lineal. El catalizador $Ni_{1.5}MoW/SBA-15$ fue el más selectivo hacia tolueno, mientras que $Ni_{4.5}MoW/SBA-15$ fue el más activo. Además, $Ni_3MoW/SBA-15$ representó una formulación intermedia, en la que aumentó la tasa de reacción respecto a $Ni_{1.5}MoW/SBA-15$, pero también se incrementó la formación de productos oxigenados, lo que sugiere una menor eficiencia para dirigir la reacción exclusivamente por la ruta de desoxigenación directa. Así, los resultados indican que una carga baja de Ni favorece la selectividad, mientras que una carga mayor incrementa la densidad de sitios activos y, por tanto, la actividad global.

En la **Figura 4.10** se observa que el tolueno es el producto dominante en los tres catalizadores promovidos (selectividad entre 85.7 y 94.9%), mientras que los productos de hidrogenación (metilciclohexano y ciclohexenos) aumentan su contribución conforme se incrementa el contenido de níquel.

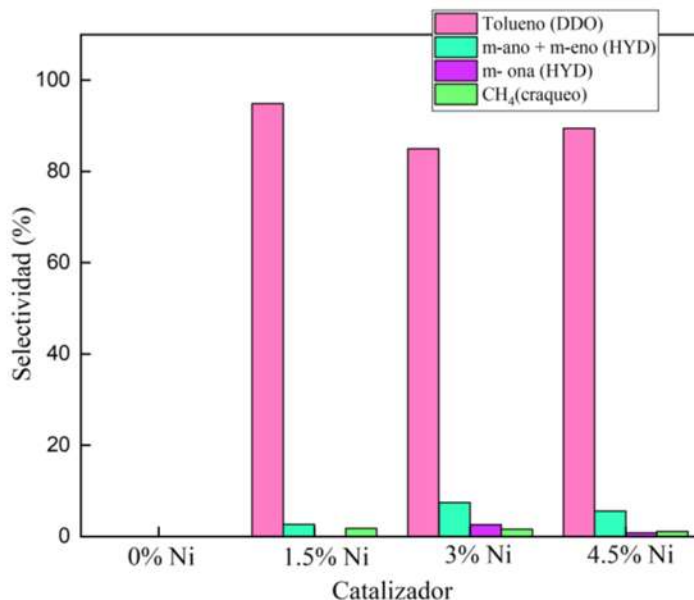


Figura 4.10. Selectividad hacia los principales productos en la HDO de m-cresol sobre los catalizadores $NixMoW/SBA-15(CDTA)$ ($x=1.5, 3$ y 4.5).

Estos resultados son congruentes con los mecanismos reportados para la HDO de m-cresol, en los que el tolueno se asocia con la desoxigenación directa, mientras que cetonas, alcoholes y otros compuestos parcialmente hidrogenados se relacionan con rutas de hidrogenación parcial del anillo aromático antes de la eliminación del oxígeno (Chen y col., 2015). Es por ello que, la distribución de productos observada sugiere que $Ni_{1.5}MoW/SBA-15$ favorece más eficientemente la DDO, mientras que en $Ni_3MoW/SBA-15$ existe una participación más notoria de HYD. $Ni_{4.5}MoW/SBA-15$, por su parte, conserva el predominio de DDO, pero con mayor disponibilidad de sitios catalíticos, lo que explica su superioridad en conversión y tasa de reacción.

Al relacionar estos resultados con la caracterización previa, puede proponerse que el comportamiento catalítico depende del equilibrio entre cantidad de promotor, la dispersión de especies activas y la accesibilidad de los sitios. La dispersión de las fases metálicas fue evaluada principalmente mediante difracción de rayos X (DRX), donde la ausencia o la baja intensidad de reflexiones cristalinas de NiO , MoO_3 y WO_3 es indicativa de partículas con tamaños por debajo del límite de detección de la técnica ($\sim 3\text{--}5$ nm), es decir, especies altamente dispersas; esta información se complementó con los perfiles



de reducción a temperatura programada (TPR), donde los desplazamientos del consumo de H_2 hacia menores temperaturas también son consistentes con una mayor dispersión y con una interacción metal-soporte más homogénea. Por su parte, la accesibilidad de los sitios se evaluó mediante fisisorción de N_2 (BET), considerando el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro, parámetros que reflejan directamente la disponibilidad estructural de los canales mesoporosos para la difusión de los reactivos.

Bajo este marco interpretativo, una baja cantidad de Ni ($Ni_{1.5}MoW/SBA-15$) parece favorecer una mayor dispersión de las especies activas, lo cual se sustenta en la ausencia de reflexiones cristalinas asociadas a NiO en el patrón de DRX y en el desplazamiento del consumo de H_2 hacia menores temperaturas en el TPR respecto al catalizador sin promotor. Estos resultados sugieren que el níquel se encuentra finamente distribuido dentro del soporte, condición que es consistente con la alta selectividad hacia tolueno observada en esta formulación. En contraste, una cantidad intermedia de Ni ($Ni_3MoW/SBA-15$) conduce a una mayor heterogeneidad del sistema, evidenciada por la aparición de reflexiones definidas de NiO , MoO_3 y WO_3 en DRX y por la presencia de múltiples máximos en el TPR, lo que se refleja catalíticamente en una mayor formación de productos intermedios oxigenados. Finalmente, una carga más alta de Ni ($Ni_{4.5}MoW/SBA-15$) incrementa la actividad total del material y mantiene una selectividad elevada hacia tolueno; aunque las técnicas empleadas no permiten afirmar de manera concluyente que esta formulación posea la mayor dispersión, sí se evidencia una mayor densidad de especies reducibles (TPR) y una accesibilidad textural adecuada (BET), por lo que $Ni_{4.5}MoW/SBA-15$ puede considerarse la formulación más favorable dentro del conjunto estudiado.

Para apreciar de manera cuantitativa la ruta de reacción preferente de cada catalizador, se calculó la relación de selectividad entre la ruta de desoxigenación directa (DDO) y la ruta de hidrogenación (HYD). La selectividad DDO corresponde a la formación de tolueno, que conserva el anillo aromático, mientras que la selectividad HYD agrupa los productos derivados de la hidrogenación del anillo (metil-ciclohexano, ciclohexeno + metil-ciclohexeno, metil-ciclohexanona y metil-ciclohexanol).

Como se observa en la **Figura 4.11**, la relación S_{DDO}/S_{HYD} es máxima en $Ni_{1.5}MoW/SBA-15$ (35.5), disminuye en $Ni_3MoW/SBA-15$ (8.4) y presenta un valor intermedio en $Ni_{4.5}MoW/SBA-15$ (14.1).



En los tres casos la relación es muy superior a la unidad, lo que confirma que la ruta de desoxigenación directa hacia tolueno es la preferente; no obstante, el aumento del contenido de níquel favorece progresivamente la ruta de hidrogenación, consistente con la mayor capacidad de hidrogenación que aporta el níquel.

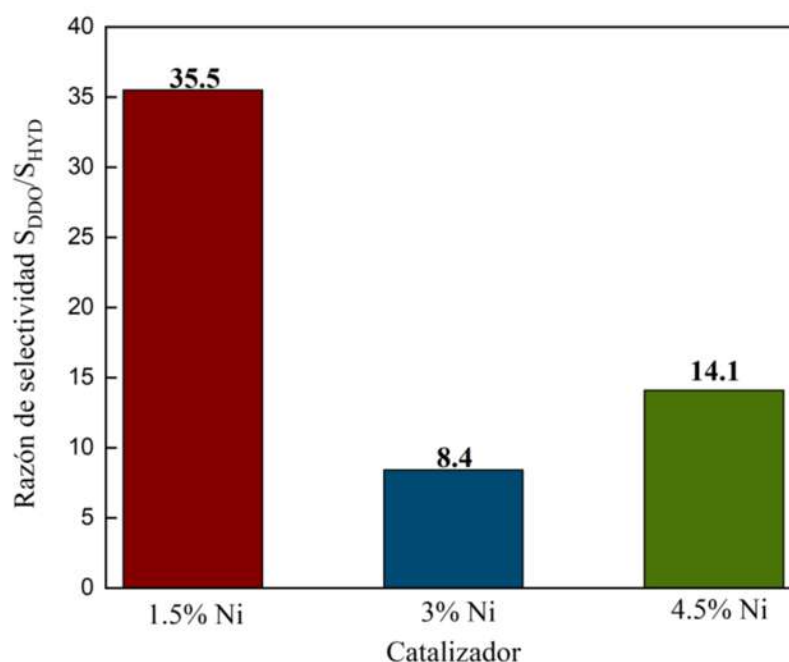


Figura 4.11. Relación de selectividad entre la ruta de desoxigenación directa (DDO) y la ruta de hidrogenación (HYD) en la HDO de m-cresol para los catalizadores $NixMoW/SBA-15(CDTA)$ ($x=1.5, 3$ y 4.5).



CONCLUSIONES

La hipótesis planteada se confirma. La variación controlada de la cantidad de promotor Ni en los catalizadores MoW/SBA-15 (CDTA) modificó la dispersión de las fases activas, incremento la conversión de m-cresol y favoreció la selectividad hacia productos desoxigenados. El catalizador sin níquel (MoW/SBA-15) no presentó conversión, mientras que los catalizadores promovidos alcanzaron conversiones de 7.8 a 11.2% con selectividad a tolueno superior al 85%; esto demuestra que el níquel es indispensable para la actividad del sistema.

En cuanto al objetivo general, este se cumplió satisfactoriamente, ya que se evaluó de manera sistemática el efecto de la cantidad de Ni sobre las propiedades físicoquímicas y el desempeño catalítico de los catalizadores NiMoW/SBA-15 (CDTA) en la HDO de m-cresol. Los objetivos particulares también se alcanzaron, ya que se sintetizaron y caracterizaron los catalizadores, se evaluó su desempeño en un reactor continuo bajo condiciones controladas y se establecieron las relaciones entre el contenido de níquel, las propiedades estructurales y el comportamiento catalítico.

Respecto al desempeño catalítico, la ruta de desoxigenación directa resultó ser la preferente en todos los catalizadores, con tolueno como producto mayoritario (entre 85 y 95%), lo que convierte a estas formulaciones en sistemas adecuados para la obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de bioaceites. No obstante, el efecto del níquel sobre la selectividad no fue lineal: a baja carga (Ni_{1.5}MoW/SBA-15) la relación entre la ruta de desoxigenación directa y la de hidrogenación fue máxima, mientras que al aumentar el contenido de níquel la ruta de hidrogenación cobró mayor participación. En términos globales, Ni_{4.5}MoW/SBA-15 presentó la mayor conversión y Ni_{1.5}MoW/SBA-15 la mayor selectividad hacia tolueno.

Finalmente, la incorporación de las fases metálicas modificó la textura del soporte SBA-15, reflejada en la disminución del área superficial y del volumen de poro y en los desplazamientos del escalón de condensación capilar, sin destruir su arquitectura mesoporosa ordenada, como lo confirma la preservación del arreglo hexagonal p6mm observado mediante difracción de rayos X de bajo ángulo. En conjunto, los resultados demuestran que la cantidad de promotor Ni es un parámetro crítico de diseño que permite ajustar el equilibrio entre actividad, selectividad y propiedades texturales en



catalizadores trimetálicos NiMoW/SBA-15(CDTA) para la hidrodeshidrogenación de compuestos fenólicos modelo.

A partir de los resultados obtenidos, se recomienda como trabajo futuro profundizar en la identificación de la naturaleza de los sitios activos responsables de la HDO mediante técnicas complementarias de caracterización superficial y post-reacción, particularmente XPS, piridina-FTIR y caracterización de catalizadores gastados. De igual forma, resulta conveniente completar el estudio de acidez para todas las formulaciones, especialmente para el catalizador Ni₃MoW/SBA-15, con el fin de establecer tendencias concluyentes. Asimismo, sería pertinente evaluar la estabilidad catalítica en ensayos de mayor duración, estudiar el efecto de otras condiciones de operación como presión de hidrógeno y temperatura, y extender el análisis a moléculas modelo más complejas o incluso a fracciones reales de bioaceite. Estas líneas permitirán fortalecer la comprensión del sistema catalítico y avanzar hacia formulaciones con mejor desempeño integral para aplicaciones en upgrading de bioaceites.



REFERENCIAS

- Ahmad, M., Nordin, M., & Azizan, M. (2010). Upgrading of bio-oil into high value hydrocarbons via hydrodeoxygenation. *American Journal of Applied Sciences*, 7, 746–755.
- Alonso, G., Chianelli, R. R., & Fuentes, S. (2005). Molybdenum sulfide/carbide catalysts. U.S. Patent No. 2005/0059545 A1.
- Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2006). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley.
- Boullousa-Eiras, S., Lodeng, R., Bergen, H., Stöcker, M., Hannevold, L., & Blekkan, E. (2014). Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. *Catalysis Today*, 223, 44–53.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 87–102.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., & Ruan, R. (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 124, 470–477.
- Bulushev, D. A., & Ross, J. R. H. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171(1), 1–13.
- Camargo Alejos, É. (2023). *Estudio del efecto de agentes quelantes en las propiedades fisicoquímicas de catalizadores trimetálicos soportados en sílice mesoporosa SBA-15 y su actividad catalítica en la remoción de azufre en la HDS de*



- DBT* (Tesis de licenciatura, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México).
- Carballo Suárez, L. M. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia.
 - Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15–46.
 - Chen, C., Chen, G., Yang, F., Wang, H., Han, J., Ge, Q., & Zhu, X. (2015). Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts. *Chemical Engineering Science*, 135, 145–154.
 - Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
 - De Caprariis, B., De Filippis, P., Petrullo, A., & Scarsella, M. (2017). From batch to continuous hydrothermal conversion of biomass: Comparison between different biomass feedstocks. *Renewable Energy*, 109, 235–241.
 - Deplazes, R., Teles, C. A., Ciotonea, C., ... Royer, S. (2024). SBA-15 supported Ni-Cu catalysts for hydrodeoxygenation of m-cresol to toluene. *ChemSusChem*, 18(1), e202400685.
 - De Souza, P., Nie, L., Borges, L., Noronha, F., & Resasco, D. (2014). Role of oxophilic supports in the selective hydrodeoxygenation of m-cresol on Pd catalysts. *Catalysis Letters*, 144, 2005–2011.
 - De Souza, P. M., Rabelo-Neto, R. C., Borges, L. E. P., Jacobs, G., Davis, B. H., Resasco, D. E., & Noronha, F. B. (2017). Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts. Effect of support on reaction mechanism and catalyst deactivation. *ACS Catalysis*, 7(3), 2058–2073.
 - Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471–482.



- Do, P., Foster, A., Chen, J., & Lobo, R. (2012). Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of m-cresol on θ -Al₂O₃ supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts. *Green Chemistry*, 14, 1388–1397.
- Ferrari, M., Delmon, B., & Grange, P. (2002). Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Carbon*, 40, 497–511.
- Flodström, K., Wennerström, H., & Lindén, M. (2004). Cooperative self-assembly of block copolymers and silicate species studied by in situ SAXS. *Chemistry of Materials*, 16(5), 994–1001.
- Fogler, H. S. (2016). *Elements of chemical reaction engineering* (5th ed.). Pearson.
- Foster, A., & Do, P. (2012). The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol. *Topics in Catalysis*, 55, 118–128.
- Francisco, L. R. (2023). Estudio da desativação de catalisadores na reação de HDO de moléculas modelo [Tesis de doctorado, Instituto Militar de Engenharia].
- Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199, 147–190.
- García, M., Ramírez, J., Klimova, T., & Castillo, J. M. (2002). Effect of chelating agents on the preparation of NiMo catalysts: Influence on hydrodesulfurization activity. *Applied Catalysis A: General*, 233(1–2), 121–131.
- Gonçalves, V. O. O., de Souza, P. M., Cabioc'h, T., da Silva, V. T., Noronha, F. B., & Richard, F. (2017). Hydrodeoxygenation of m-cresol over nickel and nickel phosphide based catalysts. Influence of the nature of the active phase and the support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 619–628.
- Gosselink, J. W. (1998). Sulfide catalyst in refineries. *Cat. Tech.*, 2(2), 127–135.
- Grange, P., & Delmon, B. (2001). Promotion effects of nickel in hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews*, 43(1–2), 151–188.



- Green, D. W., & Perry, R. H. (2008). Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th ed.). McGraw-Hill Education.
- Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., & Krause, A. O. I. (2009). Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 147(3–4), 239–246.
- Hsu, P.-J., Jiang, J.-W., & Lin, Y.-C. (2018). Does a strong oxophilic promoter enhance direct deoxygenation? A study of NiFe, NiMo, and NiW catalysts in p-cresol conversion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 660–667.
- Huang, Y., Wu, C., Wang, L., & Lou, H. (2018). Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to paraffins over NiMo catalysts supported on mesoporous silica. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 317–328.
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (2003). Química inorgánica: principios de estructura y reactividad (4ª ed.). Pearson Educación.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Navarro, R. M., Rivera-Muñoz, E. M., & Fierro, J. L. G. (2013). SBA-15 mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts – A review. *Catalysis Today*, 212, 1–11.
- IPCC (2014). Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jin, W., Pérez, L. P., Shen, D., Sepúlveda-Escribano, A., Gu, S., & Reina, T. R. (2019). Catalytic upgrading of biomass model compounds: Novel approaches and lessons learnt from traditional hydrodeoxygenation—A review. *ChemCatChem*, 11(4), 924–960.



- Klimova, T. E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J. A., & Hernández-Hipólito, P. (2013). Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, 304, 29–46.
- Kishan, G., Coulier, L., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., & Niemantsverdriet, J.W. (2000). Preparation of highly active NiW hydrotreating model catalysts with 1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent. *Chemical Communications*, 1103–1104.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1961–1968.
- Lestari, S., Melián-Cabrera, I., & Manurung, R. (2010). Hydrodeoxygenation of phenol and m-cresol over NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Letters*, 136(1–2), 1–6.
- Madusari, Sylvia & Jamari, Saidatul & Nordin, Noor Ida Amalina & Bindar, Yazid & Prakoso, Tirta & Restiawaty, Elvi & Steven, Soen. (2022). Hybrid Hydrothermal Carbonization and Ultrasound Technology on Oil Palm Biomass for Hydrochar Production. *ChemBioEng Reviews*. 10. 37-54.
- Massoth, F. E., Politzer, P., Concha, M. C., Murray, J. S., Jakowski, J., & Simons, J. (2006). Catalytic hydrodeoxygenation of methyl-substituted phenols: Correlations of kinetic parameters with molecular properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 14283–14291.
- Mazoyer, P., y col. (2008). Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 130, 75–79.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889.



- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., & Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1–2), 1–19.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., & Jensen, A. D. (2013). Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil. *ACS Catalysis*, 3, 1774–1785.
- Nie, L., de Souza, P., Noronha, F., An, W., Sooknoi, T., & Resasco, D. (2014). Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni–Fe catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388–389, 47–55.
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982.
- Prins, R. (2012). Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation: Mechanistic aspects. *Catalysis Today*, 186(1), 37–45.
- Resende, F. L. P., & Savage, P. E. (2011). Hydrodeoxygenation of phenol and cresols in supercritical water. *Energy & Fuels*, 25(9), 4115–4125.
- Reyes Rojas, A. (2005). Notas de Difracción de Rayos X. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih., México.
- Rocha, J. D., Oliveira, J. E., & Gonçalves, A. R. (2004). Composição química da biomassa lignocelulósica. *Química Nova*, 27(6), 992–998.
- Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B. C., & Rahimpour, M. R. (2014). Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy & Environmental Science*, 7, 103–129.
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918, 98–100.
- Schutyser, W., Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Beckham, G. T., & Sels, B. F. (2018). Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Green Chemistry*, 20(5), 1054–1070.



- Silveira, M. H. L., Morais, A. R. C., da Costa Lopes, A. M., Oleksyszyn, D. N., Bogel-Lukasik, R., Andreus, J., & Pereira Ramos, L. (2015). Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol and biorefineries. *ChemSusChem*, 8(20), 3366–3390.
- Soler-Illia, G. J., Sanchez, C., Lebeau, B., & Patarin, J. (2003). Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, 102(11), 4093–4138.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1), 211–263.
- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.
- Sun, K., Prins, R., & van Bokhoven, J. A. (2006). Preparation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts using chelating agents: Influence of citric acid and nitrilotriacetic acid on the structure. *Journal of Catalysis*, 239(1), 163–169.
- Taguchi, A., & Schüth, F. (2005). Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(1), 1–45.
- Tan, Q., Wang, G., Nie, L., Dinse, A., Buda, C., Shabaker, J., & Resasco, D. (2015). Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of m-cresol over platinum and ruthenium catalysts. *ACS Catalysis*, 5, 6271–6283.
- Tanabe, K., Hölderich, W. F. (1989). Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis*, 52(2), 223–248.
- Teles, C. A. (2015). Estudo do efeito do tipo de metal na reação de HDO do fenol [Master's thesis, IME].



- Teles, C. A., Rabelo-Neto, R. C., de Lima, J. R., Mattos, L. V., Resasco, D. E., & Noronha, F. B. (2016). The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts. *Catalysis Letters*, 146(10), 1848–1857.
- Teles, C. A., Ciotonea, C., Gomes, N., Gonçalves, V. O. O., Ungureanu, A., Catrinescu, C., Marinova, M., Clacens, J.-M., Royer, S., Noronha, F. B., & Richard, F. (2022). Hydrodeoxygenation of m-cresol over Pd/Al-SBA-15 catalysts: Effect of Al content on the deoxygenation reaction pathways. *Applied Catalysis A: General*, 641, 118686.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328–2342.
- Topsøe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). *Hydrotreating catalysis*. Springer.
- Van Dillen, A. J., Geus, J. W., & de Jong, K. P. (2003). Preparation of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *Journal of Catalysis*, 216(1–2), 257–264.
- Vargas Villagrán, H. (2019). Desempeño catalítico de Ni/SBA-15 y Ni/Al-SBA-15 en reacciones modelo de hidrogenación e hidrodeshidrogenación (Tesis doctoral, UNAM).
- Vladman, L., Landau, M. V., Herskowitz, M., Ezersky, V., Talianker, M., Nikitenko, S., Koltypin, Y., & Gedanken, A. (2003). High loading of short WS₂ slabs inside SBA-15: Promotion with nickel and performance in hydrodesulfurization and hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 213(2), 163–175.
- Wang, C., Wu, Z., Tang, C., Li, L., & Wang, D. (2013). The effect of nickel content on the hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts. *Catalysis Communications*, 32, 76–80.
- Yang, F., Liu, D., Zhao, Y., Wang, H., Han, J., Ge, Q., & Zhu, X. (2018). Size dependence of vapor phase hydrodeoxygenation of m-cresol on Ni/SiO₂ catalysts. *ACS Catalysis*, 8(3), 1672–1682.



- Yakovlev, V., Khromova, S., Sherstyuk, O., Dundich, V., Ermakov, D., Novopashina, V., Lebedev, M., Bulavchenko, O., & Parmon, V. (2009). Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*, 144, 362–366.
- Zhao, C., He, J., Lemonidou, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2019). A detailed study on the transformation of phenol and lignin-derived phenolic compounds over Ni catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, 36, 56–65.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24), 6024–6036.
- Zhu, X., Lu, Q., & Guo, Q. (2011). *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: Phenolic compounds production*. *Bioresource Technology*, 102(2), 560–567.



ANEXOS

Anexo A.

Síntesis de los catalizadores:

Composición nominal	MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni _{1.5} MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni ₃ MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni _{4.5} MoW/SBA-15 (CDTA)
MoO ₃	6 % peso	6 % peso	6 % peso	6 % peso
WO ₃	9.7 % peso	9.7 % peso	9.7 % peso	9.7 % peso
NiO	0 % peso	1.5 % peso	3 % peso	4.5 % peso

- Relación molar 2:1 (Mo+W): Ni

Precursores de la fase activa	PM g/mol
Heptamolibdato de amonio (HMA) (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ * 4 H ₂ O	1235.86
Metatungstato de amonio (MTA) (NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ * 18 H ₂ O	2956.3
Acetato de níquel tetrahidratado C ₄ H ₆ NiO ₄ * 4 H ₂ O	248.84

- Relación molar 1;1.3 (Mo+W): Agente quelante

Agente quelante	PM g/mol
Ácido 1,2-ciclohexano diamino tetraacético (CDTA)	364.35



I. Carga metálica en la fase activa:

MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni_{1.5}MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni₃MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni_{4.5}MoW/SBA-15 (CDTA)
$\frac{gMoO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $\frac{gWO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $= 0.686 \text{ gr}$	$\frac{gMoO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $\frac{gWO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $= 0.828 \text{ gr}$	$\frac{gMoO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $\frac{gWO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $= 0.813 \text{ gr}$	$\frac{gMoO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $\frac{gWO_3}{gsoporte}$ $= \left(\frac{\% MoO_3}{\%soporte} \right)$ $= 0.798 \text{ gr}$

II. Relación molar

MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni_{1.5}MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni₃MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni_{4.5}MoW/SBA-15 (CDTA)
$\frac{Ni}{[Ni + Mo (W)]} = 0$	$\frac{Ni}{[Ni + Mo (W)]}$ $= 0.193839762$	$\frac{Ni}{[Ni + Mo (W)]}$ $= 0.324733299$	$\frac{Ni}{[Ni + Mo (W)]}$ $= 0.419058779$

III. Volumen de la solución

Catalizador	MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni_{1.5}MoW/SBA- 15 (CDTA)	Ni₃MoW/SBA- 15 (CDTA)	Ni_{4.5}MoW/SBA- 15 (CDTA)
Volumen (ml)	25	25	25	25
g HMA	0.08729	0.08888	0.09052	0.09222
g MTA	0.12227	0.12449	0.12678	0.12917
g Ni	0	0.07054	0.14367	0.21956

IV. Cantidades pesadas de CDTA y metales (Ni, Mo, W):



Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15 (CDTA) sobre la hidrodeshidrogenación de m-cresol, compuesto modelo del bioaceite derivado de biomasa lignocelulósica



Anexos

Catalizador	MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni _{1.5} MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni ₃ MoW/SBA-15 (CDTA)	Ni _{4.5} MoW/SBA-15 (CDTA)
g CDTA	3.0874	3.1433	3.2013	3.2615
g HMA (Mo)	0.5743	0.5847	0.5955	0.6067
g MTA (W)	0.8044	0.8189	0.8340	0.8497
g NiNi (Ni)	0	0.4640	0.9452	1.4444



Anexo B.

Soporte SBA – 15

$$W = 4.0056 \text{ gr}$$

$$2M = \frac{n}{0.25 \text{ L}}$$

$$n = (2) \left(\frac{1}{4} \right) = \frac{1}{2} = 0.5$$

$$0.5 = \frac{W}{36.46}$$

$$W = \left(\frac{1}{2} \right) (36.46) = 18.23 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{W}{V}$$

$$V = \frac{W}{\rho} = \frac{18.239}{1.19} = 15.32 \text{ ml}$$

Cálculos de TEOS

$$8.5 \text{ g} = \left(\frac{1 \text{ ml}}{0.933 \text{ g}} \right) = 9.1104 \text{ ml}$$

Cálculos para el Vp

1 gr SBA-15

Vp = 1.7 ml para 0.5385 gr

Para un gramo 0.5385 gr - 1.7 ml

1 gr - x

$$x = \frac{1 \text{ gr} * 1.7 \text{ ml}}{0.5385} = 3.16 \text{ ml}$$

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, FIQ-UMSNH	
Título del trabajo	Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoW/SBA-15 (CDTA) sobre la hidroximetilación de m-cresol, compuesto modelo del bioaceite derivado de biomasa lignocelulósica	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Élida Camargo Alejos	1577500f@umich.mx
Director	Rafael Huirache Acuña	rafael.huirache@umich.mx
Codirector	No aplica	
Coordinador del programa	Agustin Jaime Castro Montoya	ajcastro@umich.mx

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	Sí	Apoyo en la redacción y reorganización de párrafos en secciones de resultados (DRX, TPR), introducción y justificación. El contenido técnico, los datos experimentales y su interpretación son propios del autor.
Traducción al español	No	El documento se redactó originalmente en español.
Traducción a otra lengua	Sí	El resumen en inglés se elaboró con apoyo de IA.
Revisión y corrección de estilo	Sí	Corrección de redacción, ortografía y consistencia terminológica.
Análisis de datos	Sí	El procesamiento y ajuste de picos se realizó en OriginLab. La IA se empleó, en su caso, para apoyar la interpretación de los resultados, no para generar datos.
Búsqueda y organización de información	Sí	Apoyo en la organización de antecedentes.
Formateo de las referencias bibliográficas	Sí	Apoyo en el formato y verificación de las referencias en estilo APA.
Generación de contenido multimedia	No	Las figuras y diagramas fueron elaborados por el autor (OriginLab).
Otro	No	---

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Élida Camargo Alejos
Lugar y fecha	Morelia, Michoacan; 18 de junio de 2026

Élida Camargo Alejos

Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoWSBA-15 (CDTA) sobre la hidrodesoxigenación de m-cresol,...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:601014578

Fecha de entrega

18 jun 2026, 12:23 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

18 jun 2026, 12:26 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Efecto de la cantidad de promotor Ni en catalizadores MoWSBA-15 (CDTA) sobre la hidrodesoxige....pdf

Tamaño del archivo

2.5 MB

110 páginas

30.389 palabras

179.532 caracteres

17% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 17%  Fuentes de Internet
- 7%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
67 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.