



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TESIS

**DESARROLLO DE CATALIZADORES Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂
(M*=Zn, Fe, Co) Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HDO
DE M-CRESOL**

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

ING. KARLA CHAVOLLA SALOMÓN

Director de tesis

DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

Morelia, Michoacán de Ocampo, Junio de 2026.

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta tesis representa la materialización de un sueño construido a lo largo de años de esfuerzo, dedicación, aprendizaje y perseverancia. Este logro no habría sido posible sin el apoyo, la confianza y el acompañamiento de numerosas personas e instituciones que contribuyeron, de distintas maneras, a mi formación académica y personal. A todas ellas les expreso mi más profundo agradecimiento.

A la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH)**, por brindarme la oportunidad de desarrollarme en un entorno académico de excelencia, por proporcionarme las herramientas necesarias para mi formación profesional y por ser el espacio donde fortalecí mi pasión por la investigación científica.

A la **Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)**, por el apoyo otorgado mediante la beca que hizo posible la realización de mis estudios de posgrado. Este respaldo fue fundamental para dedicarme plenamente a mi formación y al desarrollo de esta investigación. Asimismo, agradezco el financiamiento proporcionado a través de los proyectos **SEP-CONACYT-ANUIES-ECOS NORD-322574 y M22P01, CIC-UMSNH 2024-2026 y PICIR-047-C**, cuyo apoyo económico contribuyó significativamente a la realización de este trabajo.

Mi más sincero reconocimiento al **Dr. Rafael Huirache Acuña**, director de esta tesis, por su confianza, guía y apoyo constante durante cada etapa de este proyecto. Gracias por compartir generosamente sus conocimientos, por sus valiosas enseñanzas, por su exigencia académica y por motivarme a enfrentar cada reto con determinación y compromiso. Su orientación ha sido fundamental no solo para la culminación de esta investigación, sino también para mi crecimiento como profesionista e investigadora.

A mis sinodales, **Dr. Rafael Maya, Dra. Antonia Infantes, Dr. Julio Morales y Dr. Javier Lara**, les agradezco profundamente el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, así como sus observaciones, sugerencias y comentarios, los cuales enriquecieron significativamente esta tesis. Su experiencia y conocimientos fueron esenciales para fortalecer la calidad científica de esta investigación.

Deseo expresar un especial agradecimiento a la **Dra. Cristiane**, de la Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), por recibirme durante mi estancia de investigación en Brasil y por brindarme la oportunidad de ampliar mis conocimientos en un entorno académico internacional. Gracias por su apoyo, hospitalidad y disposición para compartir

su experiencia científica, contribuyendo de manera invaluable a mi formación profesional y personal.

De igual manera, agradezco profundamente al **Dr. Fabio** y **Dr. Lucas**, del **Instituto Nacional de Tecnología (INT)**, **Río de Janeiro, Brasil**, y al **Dr Carlos Eduardo Santolalla** del (IPN) por su apoyo y colaboración durante mi estancia académica. Gracias por compartir sus conocimientos, experiencias y consejos, así como por su disposición para contribuir al desarrollo de este trabajo. La oportunidad de aprender de su experiencia profesional enriqueció significativamente mi formación y fortaleció mi visión de la investigación científica.

A mis padres, **Lourdes y Ricardo**, les dedico este logro con todo mi amor y gratitud. Gracias por ser el pilar más importante de mi vida, por cada sacrificio realizado para brindarme oportunidades, por su apoyo incondicional en cada decisión y por enseñarme que la constancia y el esfuerzo son el camino para alcanzar nuestros sueños.

A mis hermanos, **Alexa y Ricardo**, gracias por su cariño, comprensión y compañía a lo largo de este camino. Su apoyo y confianza han sido una fuente constante de fortaleza y motivación.

A **Getzemaní**, gracias por haber formado parte de una etapa importante de este recorrido. Agradezco profundamente tu apoyo, tu compañía y las palabras de aliento que me brindaste en momentos de incertidumbre y cansancio. Tu confianza y ánimo representaron un impulso significativo.

A mis compañeros de **(MCIQ)**, mi más sincero agradecimiento por haber compartido conmigo este camino lleno de retos, aprendizajes y satisfacciones. Gracias por las largas jornadas de estudio, por el apoyo brindado en los momentos difíciles.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron a la realización de esta tesis. A quienes compartieron conocimientos, experiencias, consejos, apoyo y amistad durante este proceso. Cada gesto, cada enseñanza y cada palabra de aliento dejaron una huella que hizo posible llegar hasta este momento.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	11
SUMMARY	12
CAPÍTULO I.....	16
1.1 INTRODUCCIÓN	16
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
1.3 HIPÓTESIS	21
1.4 OBJETIVOS.....	22
1.4.1 Objetivo general	22
1.4.2 Objetivos particulares	22
CAPITULO II	25
2.1 MARCO TEÓRICO	25
2.1.1 Biomasa como fuente de energía.....	25
2.1.2 Bio-aceite.....	28
2.1.3. Pirólisis rápida.....	30
2.1.4 Características importantes de un catalizador	31

2.1.5 Componentes de un catalizador	32
2.1.6. Procesos de Hidrotratamiento (HDT)	33
2.1.7 HDO del M-Cresol.....	34
2.1.8 Innovación en catalizadores aplicados a (HDO).....	36
2.1.9 Soportes catalíticos en materiales de mesoporosidad ordenada	46
2.1.10 Método Sol-Gel.	49
2.1.11 Elección del soporte catalítico de SBA-15-ZrO ₂	52
2.1.12 Hidrodesoxigenación (HDO) de m-cresol.....	53
2.1.13 Incorporación de ZrO ₂ en Catalizadores Cu-Ni/SBA-15	56
2.1.14 Mecanismos para la reacción de HDO del m-Cresol	61
CAPITULO III	65
3.1 METODOLOGÍA	65
3.1.1 Síntesis del soporte catalítico	65
3.1.2 Preparación del soporte SBA-15-ZrO ₂	66
3.1.3 Metodología para impregnación de los metales	67
3.1.4 Difracción de Rayos-X (DRX)	69
3.1.5 Fisisorción de nitrógeno método BET.....	69

3.1.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)	70
3.1.7 Reducción a temperatura programada TPR.....	70
3.1.8 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	71
3.2 Evaluación catalítica	71
CAPÍTULO IV	75
4.1 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	75
4.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	87
4.1.3 Fisisorción de N ₂	96
4.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	101
4.1.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco	106
4.1.6. Reacción HDO de m-cresol.....	111
CAPITULO V	126
5.1 CONCLUSIONES.....	126
REFERENCIAS.....	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Representación de la biomasa y sus componentes	26
Figura 2 Los monómeros de la lignina	27
Figura 3 Principales compuestos fenólicos presentes en el bioaceite.....	29
Figura 4 Reacción general de la HDO fenol. (Moberg, 2010)	38
Figura 5 Mecanismo de reacción propuesto para la óxido-catálisis	¡Error!
Marcador no definido.	
Figura 6 Mecanismos de la reacción para catalizadores de metal reducidos	39
Figura 7 Mecanismo de reacción propuesto para HDO de fenol en un catalizador de níquel soportado en óxido de zirconio (Ni/ZrO ₂). Las esferas grises representan átomos de níquel.	41
Figura 8 Mecanismo de reacción del m-cresol utilizando Pt/Al ₂ O ₃	¡Error!
Marcador no definido.	
Figura 9 Mecanismo de hidrogenación del m-cresol.....	44
Figura 10 Mecanismo de tautomerización del m-cresol.....	45
Figura 11 Proceso de Sol-Gel (Beck, 1992).	52
Figura 12 Patrón de difracción del soporte.....	77
Figura 13 Patrón de difracción del catalizador CuNi	78
Figura 14 Patrón de difracción del catalizador CuNiFe	80

Figura 15 Patrón de difracción del catalizador CuNiCo.....	84
Figura 16 Isotermas de adsorción de N ₂	97
Figura 17 Análisis de los Perfiles de TPR	102
Figura 18 Análisis de los perfiles TPD de NH ₃ CuNiFe	107
Figura 19 Análisis de los perfiles TPD de NH ₃ CuNi	108
Figura 20 Análisis de los perfiles TPD de NH ₃ CuNiZn.....	109
Figura 21 Análisis de los perfiles TPD de NH ₃ CuNiCo.....	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Características y propiedades de cada pirólisis.....	28
Tabla 2	Conversión, Ruta de HDO y Relación W/F.....	111
Tabla 3	Composición elemental Cu-Ni.....	88
Tabla 4	Composición óxidos Cu-Ni	88
Tabla 5	Composición elemental Cu-Ni-Co.....	89
Tabla 6	Composición elemental Cu-Ni-Co.....	90
Tabla 7	Composición elemental Cu-Ni-Fe	91
Tabla 8	Composición óxidos Cu-Ni-Fe	92
Tabla 9	Composición elemental Cu-Ni-Zn.....	93
Tabla 10	Composición óxidos Cu-Ni-Zn.....	94
Tabla 11	Valores cuantitativos de la Fisisorción de nitrógeno	100

RESUMEN

En la actualidad, los combustibles derivados del petróleo fósil no han resultado suficientes para satisfacer la demanda mundial que va de manera creciente, especialmente en el sector transporte. A pesar del avance en la producción de biocombustibles de primera y segunda generación, estos aún no logran reemplazar de manera efectiva a los combustibles fósiles, cuya utilización está asociada a impactos ambientales significativos. En respuesta a esta problemática, los grupos de investigación científica ha intensificado sus esfuerzos en el desarrollo de alternativas sostenibles, enfocándose particularmente en el aprovechamiento de biomasa lignocelulósica no comestible, como residuos agrícolas, forestales y urbanos. Esta biomasa puede transformarse mediante pirólisis rápida para obtener bioaceite, un líquido complejo y altamente oxigenado que no puede utilizarse directamente como combustible debido a su alta acidez, baja estabilidad térmica y poder calorífico reducido.

Para mejorar la calidad del bioaceite, se emplea un proceso catalítico denominado hidrodesoxigenación (HDO), que consiste en eliminar los grupos oxigenados mediante las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis con presencia de hidrógeno molecular y a condiciones severas de operación. Dentro de este contexto, el m-cresol se ha establecido como una molécula modelo clave debido a su estructura aromática con un grupo hidroxilo y un grupo metilo, representativa de los compuestos fenólicos presentes en el bioaceite. El estudio de la HDO del m-cresol permite comprender los diferentes mecanismos de reacción, la influencia que tienen los catalizadores y las rutas preferenciales hacia productos como tolueno o metilciclohexano.

En este trabajo se investigará el efecto de la naturaleza de los metales Cu-Ni-M* (M* = Zn, Fe, Co) soportados en un material mesoporo estructurado SBA-15 funcionalizado con

ZrO₂, caracterizado por su alta área superficial y ordenamiento de poros, en la reacción de HDO de m-cresol. Nuestros catalizadores bifuncionales logran activar disociativamente la molécula de H₂ y promover la eliminación selectiva del oxígeno. Además, se estudiarán sus propiedades fisicoquímicas mediante diversas técnicas de caracterización y se evaluará su desempeño catalítico, estabilidad y selectividad en condiciones típicas de HDO, con el fin de optimizar la conversión del m-cresol hacia productos desoxigenados de interés como parte de la valorización del bio aceite.

Palabras clave: Hidrodesoxigenación (HDO), m-cresol, Catalizadores bifuncionales, bioaceite, valorización de biomasa.

SUMMARY

Currently, fossil petroleum-derived fuels are insufficient to meet the growing global demand, especially in the transportation sector. Despite advances the production of first- and second-generation biofuels, they have not yet effectively replaced fossil fuels, whose utilization is associated with significant environmental impacts. In response to this problem, the scientific community has intensified its efforts to develop sustainable alternatives, focusing particularly on the utilization of non edible lignocellulosic biomass, such as agricultural, forestry, and urban waste. This biomass can be transformed through fast pyrolysis to obtain bio-oil, a complex and highly oxygenated liquid that cannot be used directly as a fuel due to its high acidity, low thermal stability, and reduced heating value.

To upgrade bio-oil quality, a catalytic process called hydrodeoxygenation (HDO) is employed, which consists of removing oxygenated groups through hydrogenation and hydrogenolysis reactions in the presence of molecular hydrogen and under severe operating conditions. Within this context, m-cresol has been established as a key model molecule due to its aromatic structure with a hydroxyl group and a methyl group, which is representative of the phenolic compounds present in bio-oil. The study of m-cresol HDO allows for an

understanding of reaction mechanisms, the influence of catalysts, and the preferential pathways toward products such as toluene or methylcyclohexane.

This work investigates the effect of the nature of Cu-Ni-M* metals (M* = Zn, Fe, Co) supported on a structured mesoporous SBA-15 material functionalized with ZrO₂, characterized by its high surface area and ordered pore structure, in the HDO reaction of m-cresol. These bifunctional catalysts are capable of dissociatively activating the H₂ molecule and promoting selective oxygen removal. Furthermore, their physicochemical properties will be studied through various characterization techniques, and their catalytic performance, stability, and selectivity will be evaluated under typical HDO conditions to optimize m-cresol conversion toward deoxygenated products of interest as part of bio-oil valorization.

Keywords: Hydrodeoxygenation (HDO), m-cresol, Bifunctional catalysts, bio oil, biomass valorization.

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

El bioaceite procedente de un proceso denominado, pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica es un líquido que consiste en una mezcla compleja de numerosos compuestos que puede ser una fuente sostenible de combustibles alternativos. Sin embargo, debido a la alta concentración de compuestos oxigenados, el bioaceite presenta varias características que representan un obstáculo para su uso directo como combustible para vehículos, por lo tanto, el bioaceite necesita someterse a un proceso de mejora. (MOHAN et al., 2006; AHMAD et al., 2010, BU et al., 2012, GOLLAKOTA et al., 2018).

La técnica de hidrodesoxigenación (HDO) se presenta como una alternativa interesante para eliminar los átomos de oxígeno de un compuesto químico a partir de una corriente de H₂ en diferentes condiciones de presión y temperatura, similar a la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrodesnitrificación (HDN), a las que se someten los combustibles convencionales. La reacción genera hidrocarburos desoxigenados, pudiendo producir agua y/o CO₂ como subproductos. La etapa de HDO resulta esencial para reducir el mayor contenido de oxígeno en el bio aceite y dejarlo con un poder calorífico comparable al del aceite crudo. Teniendo en cuenta la complejidad del bio aceite y la diversidad de grupos funcionales presentes en su estructura, el estudio del mecanismo de reacción de HDO, se ha ejecutado mediante el uso de molécula modelo, representativa de determinadas fracciones de la biomasa lignocelulósica. Este método facilita la comprensión del mecanismo de reacción, permitiendo la elaboración de catalizadores eficaces y selectivos hacia desoxigenados y logren ser resistentes a la desactivación (JONES et al., 2009; WANG et al., 2011; LUP et al., 2017).

El hidrotratamiento, es una fase en el refinado del petróleo y es parte importante para conseguir combustibles limpios, erradicando los componentes orgánicos de azufre (HDS), de nitrógeno (HDN), de oxígeno (HDO) y así como los que tienen metales pesados (HDM).

La molécula modelo elegida para esta investigación es el m-cresol, destacando aquí su buena trayectoria en el hidrotratamiento del combustible fósil es de gran aporte para nuestra investigación, como otros trabajos lo mencionan. (Huber y colab. 2007)(Donnis y colab. 2009)(Pinhero, 2009)(Daudin, 2009).

La hidrodesoxigenación se lleva a cabo a temperaturas intermedias, elevadas presiones de hidrógeno y con la existencia de un catalizador heterogéneo. El fenol y los derivados del furano cuentan con la mejor resistencia a la conversión de HDO. (Furimsky, 2000). Por este motivo, se emplean frecuentemente como compuestos de referencia para evaluar nuevos catalizadores y profundizar en el conocimiento de los mecanismos de la hidrodesoxigenación (HDO).

Tradicionalmente, los procesos de hidrotratamiento emplean catalizadores basados en sulfuros de Mo o W, promovidos por Co o Ni y soportados sobre alúmina. Dichos sistemas se aplican principalmente en la hidrodesulfuración (HDS) de los diversos compuestos azufrados del petróleo crudo. No obstante, al transferir esta tecnología a la hidrodesoxigenación (HDO), la elevada concentración de oxígeno en los derivados de la lignina disminuye su poder calorífico, generando biocombustibles de baja calidad. Esta limitación ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales mediante la alteración de la fase activa, la modificación de los soportes y el codiseño de nuevas formulaciones.

Bajo este enfoque, Soled y col. (2001) sintetizaron y patentaron un catalizador trimetálico de NiMoW no soportado que supera hasta tres veces la actividad de los

catalizadores industriales; a pesar de ello, su viabilidad se ve afectada por los altos costos de producción y el bajo aprovechamiento de sus componentes activos.

Por otra parte, diversas líneas de investigación se han centrado en modificar los soportes convencionales, destacando el uso de óxidos mixtos de aluminio-titanio. Estos soportes binarios favorecen los procesos de reducción y sulfuración de las fases activas (Mo y W), promoviendo la formación de las especies octaédricas de óxido de Mo indispensables para una óptima eficiencia en HDS; por analogía, se asume que exhiben un comportamiento favorable en reacciones de HDO (Ramírez, 1999).

Asimismo, el MgO se ha postulado como soporte en hidrotratamiento (HDT) debido a su capacidad para actuar como promotor superficial mediante la generación de sitios ácido-base. Sin embargo, los soportes basados en MgO puro enfrentan problemas críticos de estabilidad hidrófila, ya que reaccionan con la humedad ambiental para transformarse en Mg(OH)₂ y Mg(CO₃)₂ (Klimova, 1998; Solís, 2004). Por consiguiente, resulta indispensable la incorporación de otros soportes o agentes aglutinantes que mitiguen esta degradación y permitan obtener un material de uso práctico (Caloch, 2004).

Este trabajo propone evaluar la hidrodesoxigenación (HDO) de m-cresol mediante el uso de catalizadores de Cu, Ni, Fe, Zn y Co soportados en SBA-15-ZrO₂, analizando a fondo sus propiedades estructurales, texturales y catalíticas.

Bondades del uso de Cu, Ni, Fe, Zn y Co

- Cobre (Cu) catalizador: Eficaz en reacciones de hidrogenación y oxidación, para producción del metanol y formaldehído
- Níquel (Ni) catalizador: Eficaz en la hidrogenación de aceites y grasas, y la síntesis de amoníaco

- Hierro (Fe) catalizador: Usado en la catálisis de Fischer-Tropsch y descomposición de peróxido de hidrógeno
- Zinc (Zn) catalizador: Utilizado en la síntesis de productos químicos y reacciones orgánicas
- Cobalto (Co) catalizador: Eficaz en la hidrogenación de hidrocarburos y síntesis de combustibles líquidos (Davis, 2000). (Davis, 2000).

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Esta investigación se enfoca en el desarrollo y análisis de catalizadores alternativos diseñados específicamente para la reacción de HDO de *m*-cresol, un compuesto que exhibe una notable dificultad para la remoción de oxígeno. Los hallazgos de este trabajo pretenden fortalecer el conocimiento en el área de los combustibles renovables, apoyando de manera directa los esfuerzos actuales hacia una matriz energética más limpia.

1.3 HIPÓTESIS

La incorporación de diferentes promotores M* (Zn, Fe y Co) en sistemas catalíticos Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ mejorará la densidad y la naturaleza de los sitios ácidos, así como la capacidad de transferencia electrónica del catalizador. Estas características favorecerán la adsorción disociativa de hidrógeno y la interacción efectiva con la molécula de M-cresol, facilitando la eliminación selectiva del oxígeno mediante mecanismos de hidrodesoxigenación (HDO).

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Diseñar catalizadores a base de Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ (M* =Zn, Fe y Co) y estudiar su desempeño catalítico y selectividad en la conversión de HDO de meta-cresol.

1.4.2 Objetivos particulares

- Definir condiciones y variables de síntesis (tipo de precursor, carga metálica, pH de impregnación) que permitan la preparación de catalizadores a base de Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ (M* =Zn, Fe y Co).
- 1. Determinar cómo varía la estructura y las características catalíticas de los materiales en función según el tipo de precursor utilizado para Cu, Ni y los metales M* (Zn, Fe, Co).
- 2. Analizar cómo la variación de la cantidad de carga metálica afecta la dispersión, la relación metal-soporte y así como actividad catalítica del sistema.
- Obtener información de las cualidades fisicoquímicas de los catalizadores empleando diversas técnicas analíticas.

1. Determinar la estructura cristalina de los catalizadores Cu-NiM*/SBA-15-ZrO₂, para identificar las fases constituyentes, evaluar la distribución metálica sobre el soporte y estimar el tamaño de cristalita.
 2. Medir el área de superficie específica, el diámetro y el volumen de poro de los catalizadores utilizando la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, con el fin de correlacionar estas propiedades con el rendimiento catalítico.
 3. Estudiar acidez superficial de los materiales catalíticos Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ mediante la adsorción de piridina, identificando el tipo de sitios ácidos (Brønsted y Lewis) y evaluando su influencia sobre el desempeño catalítico en las reacciones.
- Evaluar la eficiencia catalítica del material en la reacción de HDO del m-cresol y buscar una posible correlación con las propiedades fisicoquímicas.
1. Medir la conversión del m-cresol en productos de desoxigenación, utilizando los catalizadores Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ en condiciones específicas de reacción.
 2. Determinar la selectividad hacia productos de interés en la HDO del m-cresol
 3. Estudiar la estabilidad del catalizador Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ durante la reacción de HDO del m-cresol, evaluando su resistencia a la desactivación por sinterización, envenenamiento.
 4. Investigar cómo los estados de oxidación de los metales (determinados mediante XPS) influyen en la eficiencia catalítica, especialmente en condiciones de la activación de hidrógeno y el rompimiento de enlaces C-O en el m-cresol.

5. Analizar cómo la presencia y el tipo de sitios ácidos (determinados mediante adsorción de piridina) afectan la selectividad en la HDO del fenol, en particular, si promueven o inhiben la formación de productos deseados.

CAPITULO II

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Biomasa como fuente de energía.

La búsqueda de alternativas sostenibles representa de los mayores retos en el gremio científico mundial en los últimos tiempos, justificada principalmente por la preocupación por las liberaciones descontroladas de gases causantes del efecto invernadero, que contribuyen directamente al fenómeno del calentamiento global (NO, 2014). Una de estas alternativas es la biomasa, considerada una de las principales y más abundantes fuentes de energía renovable del planeta. Tiene una gran capacidad para reemplazar a los recursos fósiles convencionales en la generación de biocombustibles, productos químicos y energía, principalmente la biomasa de tipo lignocelulósico, procedente de desechos agrícolas y origen forestal. La biomasa se encuentra entre las 5 primeras fuentes de energía más utilizadas en México, con potencial de crecimiento, solo por detrás de la energía hidráulica y eólica, y es casi en su totalidad de origen lignocelulósico (principalmente bagazo de caña de azúcar, madera etc). Los principales componentes de la biomasa lignocelulosa son la celulosa (35-50 %), hemicelulosa (15-25 %) y lignina (15-30 %), y cantidades menores de otras sustancias, como extractos y cenizas. La variación en la composición de estos tres componentes influye directamente en el rendimiento y la calidad del bioaceite que se forma posteriormente (DE CAPRARIIS, et al., 2017). La figura muestra los principales componentes que tiene la biomasa lignocelulósica.

La celulosa es un polisacárido de cadena larga con fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, alto peso molecular y alto grado de polimerización. La hemicelulosa tiene una estructura amorfa, polimérica ramificada, que contiene pentosas y hexosas (GOLLAKOTA et al., 31 2018). La

lignina constituye el segundo biopolímero más numeroso del planeta, ya que rellena los espacios vacíos entre las microfibras de celulosa y crea una barrera muy resistente que impide la digestión de la celulosa al reducir su accesibilidad a las enzimas (SILVEIRA et al., 2015).

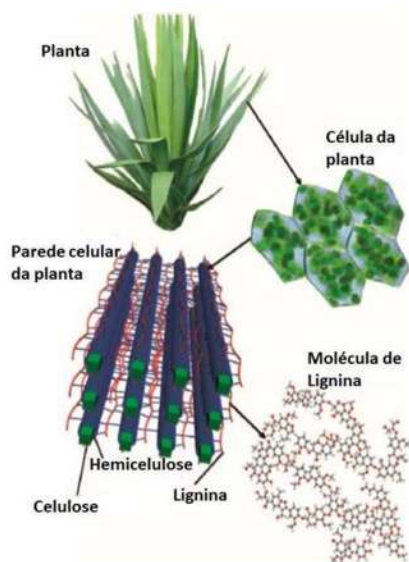


Figura 1 Representación de la biomasa y sus componentes (adaptado de ZAKZESKY et al., 2010).

Entre los constituyentes mayoritarios de la biomasa, la lignina destaca por tener mayor resistencia térmica, y normalmente se descompone en un intervalo de temperatura entre 280° C y 500° C (BU et al., 2012). La degradación de la lignina produce una variedad de compuestos aromáticos que se discutirán en las siguientes secciones. Asimismo, en la figura posterior se ilustran los tres monómeros fundamentales que constituyen la estructura de esta macromolécula.

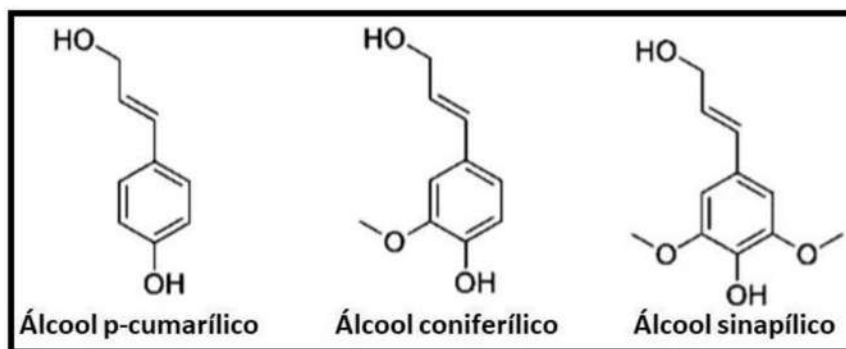


Figura 2 Los monómeros de la lignina.

La biomasa y sus residuos pueden convertirse en combustibles o productos con un mayor valor agregado a partir de diferentes tecnologías como la pirólisis, que puede conducir a la formación de un producto líquido llamado bioaceite. El proceso de pirólisis se define como la degradación térmica de la materia orgánica o inorgánica en ausencia de oxígeno (atmósfera inerte), es decir, en ausencia de oxígeno (o en condiciones mínimas para que no se produzca combustión) (BRIDGWATER, 2012). Durante la pirólisis, se desencadena una serie de transformaciones químicas que fragmentan los enlaces de las fracciones estructurales de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y, de manera primordial, la lignina. Las variantes de este proceso térmico se clasifican en función de la temperatura operativa y el tiempo de residencia del material (Tabla 1). Por un lado, la pirólisis lenta opera con periodos de residencia prolongados y temperaturas moderadas, condiciones que favorecen la síntesis de productos sólidos como el carbón vegetal. Por otro lado, la pirólisis rápida emplea tiempos de contacto sumamente cortos combinados con temperaturas elevadas, orientando la selectividad hacia la obtención de una fracción líquida conocida como bioaceite o biocrudo. (DEMIRBAS y ARIN, 2002).

Tabla 1. *Características y propiedades de cada pirólisis*

(Adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Tipo de pirólisis	Condiciones	Rendimiento de los productos		
		Líquido	Sólido	Gaseoso
Rápida	~500° C, Tiempo de residencia muy corto (1s)	75%	12%	13%
Intermediaria	~500° C, Tiempo de residencia moderado (10-30s)	50% en 2 fases	25%	25%
Carbonización	~400° C, tiempo de residencia largo (por días)	30%	35%	35%
Tostado	~290° C, aprox, (10-60 min) residencia de sólidos	Hasta 5% si hay condensación	80%	20%
Gasificación	750-900° C	5%	10%	85%

2.1.2 Bio-aceite

El bio aceite es un líquido oscuro y viscoso (figura 3), compuesto por una gran variedad de compuestos (más de 300), procedentes de las reacciones de fragmentación y despolimerización de las tres fracciones estructurales de la biomasa (MOHAN et al., 2006). La degradación térmica de la celulosa y la hemicelulosa genera compuestos oxigenados,

principalmente azúcares y derivados furanónicos, mientras que la descomposición de la lignina da origen a la fracción fenólica (Figura 3). Adicionalmente, el bioaceite presenta una proporción de agua que oscila entre el 15% y el 30%; este porcentaje está supeditado tanto a los parámetros operativos de la reacción de pirólisis como a la humedad intrínseca de la materia prima alimentada. (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2012; BU et al., 2012; HUBER et al., 2006; EFFENDI et al., 2007).

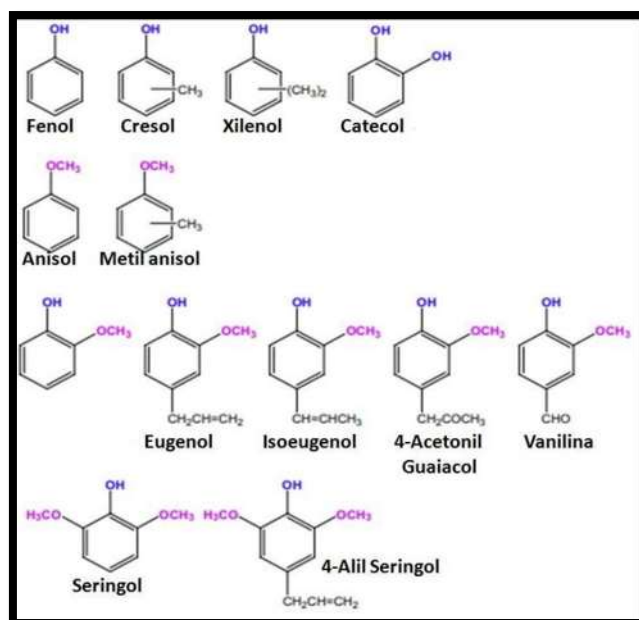


Figura 3 Principales compuestos fenólicos presentes en el bioaceite (adaptado de ZHU et al., 2011).

Su elevada concentración de compuestos oxigenados confiere al bio-aceite características indeseables como alta inestabilidad térmica y química, elevada acidez y bajo poder calorífico (SAIDI et al., 2014). Además, su elevada humedad también afecta a la miscibilidad del bio-aceite con los combustibles convencionales (derivados del petróleo), lo

que dificulta su distribución. Por lo tanto, el bio-aceite, que se presenta como una prometedora fuente de energía renovable con alta eficiencia energética, con potencial para sustituir a los combustibles convencionales en diversas aplicaciones (su impacto ambiental corresponde al 15-18 % del impacto de los combustibles fósiles), no puede ser debidamente absorbido por la industria (HUBER et al., 2006; NING et al., 2013; LI et al., 2019).

Por lo tanto, el bio-aceite debe tratarse para eliminar los compuestos oxigenados con el fin de mejorar las propiedades negativas mencionadas anteriormente (BOULLOSA-EIRAS et al., 2014), lo que puede hacerse mediante el proceso de hidrodesoxigenación catalítica (HDO).

2.1.3. Pirólisis rápida

La transición hacia fuentes de energía sostenibles ha impulsado el desarrollo de tecnologías que aprovechan la biomasa como recurso renovable para la producción de biocombustibles. Entre estas tecnologías, la pirólisis rápida se ha consolidado como un proceso clave para convertir la biomasa en bio-aceite, un precursor de biocombustibles líquidos. Sin embargo, el bio-oil contiene altos niveles de oxígeno que afectan su estabilidad y propiedades físicas, requiriendo tratamientos posteriores como la hidrodesoxigenación (HDO). El propósito de esta investigación es examinar el proceso de pirólisis rápida y su estrecha relación con el diseño de catalizadores de última generación aplicados a la hidrodesoxigenación (HDO) de moléculas modelo como el fenol. Como tecnología termoquímica, la pirólisis rápida despolimeriza la biomasa en un entorno libre de oxígeno, dando lugar a fracciones gaseosas, sólidas (carbón vegetal) y líquidas (bioaceite). Con el fin de optimizar el rendimiento hacia esta última fase, el proceso se opera en un rango térmico de 400 a 600°C bajo tiempos de residencia sumamente breves, típicamente inferiores a los

2 segundos para maximizar la producción de bio-aceite, que puede representar hasta un 70% del peso inicial de la biomasa mezcla compleja de compuestos oxigenados como fenoles, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos. Aunque es un prometedor de biocombustibles, su alto contenido de oxígeno (35-50%) reduce su valor energético, lo hace corrosivo y lo vuelve inestable térmica y químicamente. Por tanto, el bio-aceite mejora con la HDO para eliminar el oxígeno y transformarlo en hidrocarburos de alto valor.

La hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso catalítico que emplea hidrógeno para remover el oxígeno mediante la formación de subproductos como agua y dióxido de carbono, mejorando la calidad del bio-aceite. Durante la HDO, los compuestos oxigenados se convierten en hidrocarburos, reduciendo la acidez y aumentando el poder calorífico del producto final.

Entre los compuestos oxigenados, el fenolave del bio-aceitel y a menudo se usa como compuesto modelo en estudios de HDO. La conversión de fenol representa los desafíos principales de la HDO, tales como la escisión de los enlaces C-O y la inhibición en la ruta de formación de subproductos secundarios. (Saint, 2006)

2.1.4 Características importantes de un catalizador

Para que un catalizador resulte verdaderamente útil en el ámbito industrial, debe poseer tres atributos fundamentales: actividad, selectividad y estabilidad.

- **Actividad catalítica:** Se refiere a la capacidad del catalizador para incrementar la velocidad de una reacción química en comparación con el proceso no catalizado bajo idénticas condiciones, acelerando así la aproximación al equilibrio químico.
- **Selectividad catalítica:** Es el grado en que el catalizador prioriza una reacción particular para generar los productos de interés. Este factor es variable y depende de

parámetros como la temperatura, la presión, la naturaleza del propio catalizador y la composición de los reactivos.

- **Estabilidad:** Es la facultad de conservar la actividad y la selectividad a lo largo del tiempo. Su valor comercial se mide en vida útil, la cual debe extenderse desde meses hasta años para justificar su viabilidad en la industria (Green, 2008).

2.1.5 Componentes de un catalizador

Dada la inmensa variedad de procesos químicos existentes, existen catalizadores que se emplean en estado puro, es decir, constituidos únicamente por la fase activa, como ocurre con el catalizador nébula en el hidrotratamiento de combustibles. No obstante, la mayor parte de ellos son sistemas complejos formados por la combinación de los siguientes elementos esenciales:

- **El agente activo:** Es el componente responsable directo de acelerar la reacción. Químicamente, pueden clasificarse en conductores metálicos, semiconductores e aislantes. Cuando se requiere un soporte, por lo general se eligen metales o semiconductores; en cambio, los materiales aislantes suelen usarse sin soporte.
 - *Metales y semiconductores:* Suelen ser metales capaces de formar óxidos reducibles, altamente eficientes en procesos de oxidación e hidrogenación.
 - *Aislantes:* Se trata de óxidos metálicos no conductores que destacan por su carácter ácido, ideales para reacciones de craqueo, isomerización, polimerización, alquilación e hidratación-deshidratación.
- **El soporte:** Consiste en un material de alta porosidad y elevada área superficial que presenta una actividad química nula o muy baja. Su función primordial es dispersar el agente activo para maximizar su superficie de contacto. Asimismo, cumple roles

críticos como estabilizar térmicamente el catalizador (evitando la sinterización de los centros activos), optimizar la transferencia térmica en reacciones muy exotérmicas para impedir sobrecalentamientos internos y aportar resistencia mecánica a la estructura porosa.

- **El promotor:** Es un aditivo químico que, a pesar de tener poca o ninguna actividad por sí mismo, se incorpora al catalizador para potenciar notablemente su rendimiento, ya sea incrementando su actividad, mejorando su selectividad o retrasando su desactivación (Green, 2008).

2.1.6. Procesos de Hidrotratamiento (HDT)

El proceso de hidrodesoxigenación (HDO) consiste en el uso de hidrógeno para disminuir la elevada concentración de componentes oxigenados presentes en el bioaceite (AHMAD, 2010). Presenta similitudes con las técnicas de HDS y HDN utilizados para eliminar, respectivamente, azufre y el nitrógeno del crudo en las refinerías. Dado que el petróleo tiene concentraciones muy bajas de oxígeno en su composición, en este caso no es necesario el proceso de HDO, lo que no se aplica al caso del bioaceite, rico en compuestos oxigenados (FURIMSKY, 2000; TELES, 2015). 36 La hidrodesoxigenación (HDO) se produce en condiciones de temperaturas moderadas (200-450° C) y presiones de hidrógeno que pueden variar entre 1 y 200 atm, en presencia de un catalizador adecuado para la reacción (FURIMSKY, 2000). El objetivo de esta reacción es eliminar el oxígeno, minimizando las pérdidas indeseadas de carbono y el consumo excesivo de hidrógeno (BOULLOSA-EIRAS et al., 2014). Por lo tanto, la reacción de HDO consiste en la reacción del hidrógeno con el oxígeno del compuesto oxigenado con la formación de agua y un hidrocarburo. Sin embargo,

pueden producirse otras reacciones en paralelo, como el craqueo, la descarbonilación, la descarboxilación, el hidrocrqueo, la hidrogenación y la hidrodeshidrogenación. Por lo tanto, los catalizadores desempeñan una parte importante en la reacción de hidrodeshidrogenación, ya que debe presentar actividad, selectividad para los productos desoxigenados y estabilidad en las condiciones de reacción.

Sin embargo, el diseño del catalizador adecuado para la HDO sigue representando un gran desafío. Dado que el bio-aceite está compuesto por una gran variedad de compuestos con diferentes grupos funcionales, los estudios sobre el desarrollo de catalizadores han utilizado moléculas modelo que sean 37 representativas de las diferentes fracciones de la biomasa. En particular, en el caso de la lignina, se utilizan diferentes compuestos fenólicos.

2.1.7 HDO del M-Cresol

La hidrodeshidrogenación (HDO) del m-cresol es una reacción de gran interés en el contexto del mejoramiento catalítico de bioaceites derivados de biomasa lignocelulósica. El m-cresol, un derivado fenólico proveniente de la lignina, se considera una molécula modelo útil debido a su estructura simple y representativa de sustancias de carácter fenólico contenidas en los bioaceites. El proceso de HDO tiene la finalidad de eliminar el oxígeno de estos compuestos a través del uso de hidrógeno, generando hidrocarburos más estables y con mayor valor energético.

Estudios recientes han revelado aspectos fundamentales sobre la influencia del tipo de catalizador, soporte, condiciones de reacción y mecanismo sobre la conversión y selectividad del m-cresol. Entre los parámetros más importantes se encuentran la presencia

de sitios oxofílicos en los soportes, Las dimensiones de las partículas del metal activo, el grado de dispersión metálica y las propiedades ácidas del catalizador. (Francisco, 2023).

Francisco (2023) demostró que catalizadores basados en Ni y Pd soportados en materiales mesoporosos como SBA-15, especialmente funcionalizados con ZrO₂, mejoran significativamente la estabilidad y selectividad hacia productos desoxigenados como el metilciclohexano y el tolueno. En particular, el catalizador Ni/Zr-SBA-15 mostró una alta estabilidad debido al confinamiento de partículas metálicas dentro de los mesoporos y a una mejor interacción metal-soporte, que limita la sinterización y facilita la desorción de productos intermedios, evitando así la desactivación. (Francisco, 2023)

Por otro lado, De Souza y colaboradores (De Souza, 2014) estudiaron el papel de soportes oxofílicos como ZrO₂ en la selectividad de la HDO del m-cresol sobre catalizadores de Pd. Sus resultados indicaron que el soporte ZrO₂ mejora significativamente la conversión a tolueno en comparación con SiO₂, lo cual fue atribuido a la formación de un intermedio ceto favorecido por los sitios oxofílicos, lo que confirma un mecanismo de tautomerización como vía principal para la desoxigenación.

(Tan et al. 2015), mediante estudios experimentales y los cálculos sobre de (DFT) teoría funcional de la densidad, compararon el comportamiento de catalizadores de Pt y Ru. Encontraron que Pt/SiO₂ favorece la formación de 3-metilciclohexanona por hidrogenación del anillo, mientras que Ru/SiO₂ favorece la desoxigenación directa a tolueno. Esto se debe a las diferentes energías de activación para las rutas reaccionales: la ruta de tautomerización seguida de hidrogenación del grupo carbonilo es más favorable en metales menos oxofílicos como el Pt, mientras que la deshidroxilación directa es preferida en metales más oxofílicos como el Ru. (Tan y col. 2015)

En resumen, la HDO del m-cresol puede seguir dos rutas principales: La ruta de hidrogenación-desoxigenación (HYD), donde el anillo aromático se satura y se elimina el grupo OH por deshidratación; y la desoxigenación directa (DDO), en la que el grupo OH es eliminado por escisión C–O. Además, se ha propuesto una tercera ruta basada en la tautomerización del m-cresol hacia una cetona inestable que se transforma en tolueno mediante hidrogenación y deshidratación. La prevalencia de cada una depende del tipo de metal, soporte, acidez y condiciones operativas.

Estos resultados ofrecen un sustento teórico firme para guiar el diseño inteligente de catalizadores estables y selectivos aplicados a la hidrodesoxigenación (HDO) de moléculas fenólicas, específicamente el m-cresol. Este avance es un pilar estratégico para la transformación eficiente de bioaceites en carburantes renovables.

2.1.8 Innovación en catalizadores aplicados a la hidrodesoxigenación (HDO)

Uno de los principales retos en este campo radica en el desarrollo de sistemas catalíticos que conjuguen una elevada actividad hacia la desoxigenación con una vida útil prolongada. Idealmente, los catalizadores destinados a la HDO deben caracterizarse por ser económicamente viables y capaces de operar bajo condiciones moderadas, específicamente a temperaturas inferiores a los 300°C y presiones por debajo de los 100 bar (Furimsky, 1999).

Por otra parte, independientemente de la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso, el estudio de los productos obtenidos revela que la transformación procede a través de dos rutas competitivas: la primera (I) corresponde a la hidrogenación (HYD) del fenol como vía predominante, la cual genera compuestos como ciclohexano, ciclohexeno, ciclohexanol y metil-ciclopentano; la segunda (II) implica la ruptura directa del enlace C–O, dando lugar a la obtención de benceno (Figura 4) (Boullosa y col., 2013).

En el caso de los catalizadores basados en óxidos, se ha sugerido un mecanismo de conversión del fenol que se desarrolla en tres etapas sucesivas (Figura 4), iniciando con la transferencia de un protón hacia el grupo hidroxilo, seguida de su posterior desorción.

Dentro de este tipo de sistemas, los siguientes óxidos metálicos destacan por su versatilidad, ya que pueden emplearse tanto en calidad de soportes como de fases activas en la hidrodesoxigenación de fenol y procesos afines:

- Óxido de Aluminio (Al₂O₃)
- Óxido de Zirconio (ZrO₂)
- Óxido de Titanio (TiO₂)
- Óxido de Magnesio (MgO)
- Óxido de Cobalto (Co₃O₄)
- Óxido de Manganeso (MnO₂)
- Óxido de Níquel (NiO)
- Óxido de Molibdeno (MoO₃)

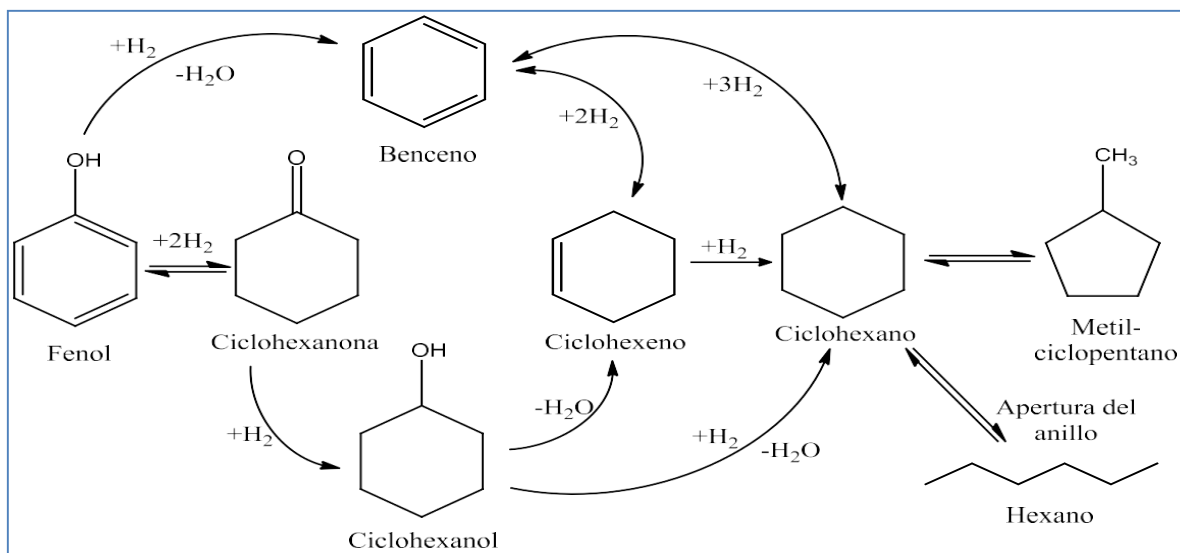


Figura 4. Reacción general de la HDO fenol. (Moberg, 2010).

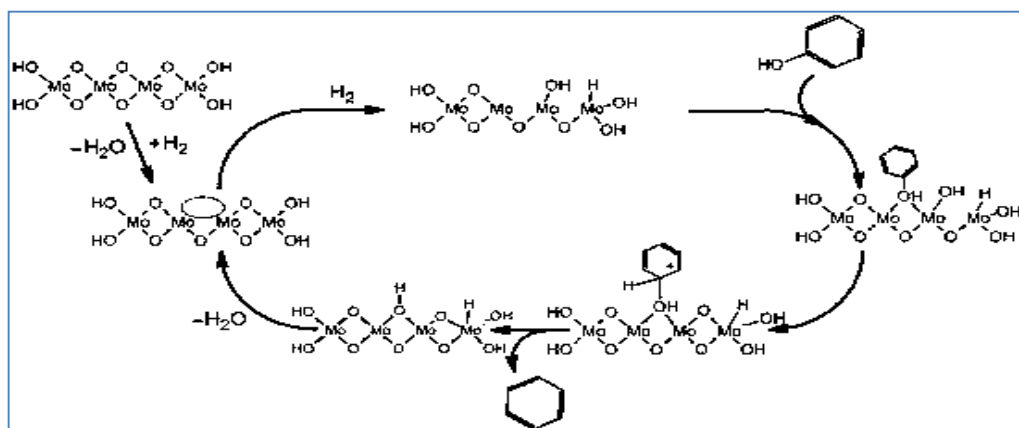


Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto para la óxido-catálisis (Sara Boullosa-Eiras y col. 2004).

De acuerdo con la Figura 6, el mecanismo de reacción en catalizadores metálicos se rige por etapas claras: inicialmente, el compuesto oxigenado se adsorbe sobre la superficie del material; enseguida, los sitios activos del metal capturan el hidrógeno para que reaccione con el sustrato y se lleve a cabo la desoxigenación. El proceso concluye cuando el producto final se desorbe del catalizador.

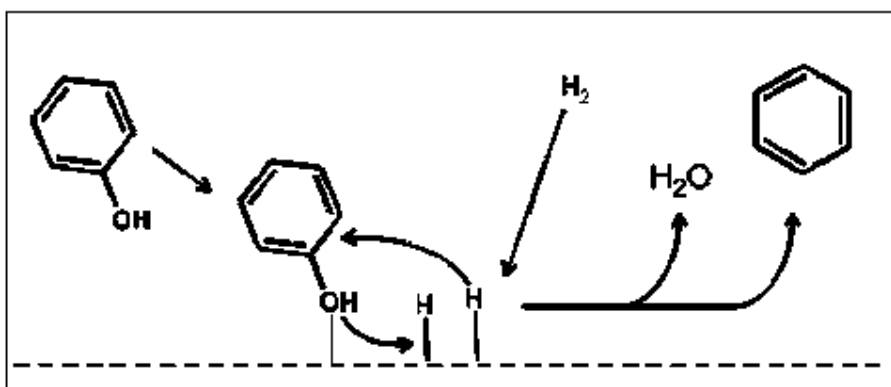


Figura 5. Mecanismos de la reacción para los catalizadores de metal reducidos (Vargas, 2008).

Durante la etapa de adsorción, las moléculas oxigenadas poseen la capacidad de enlazarse ya sea al soporte o de forma directa a la fase activa, una preferencia que está sujeta al tipo de metal empleado. En este sentido, se ha comprobado que los metales nobles consiguen activar a dichos compuestos oxigenados directamente sobre sus sitios metálicos.

Evalutando el rendimiento de estos sistemas, Vargas y colaboradores en 2004 examinaron cuatro familias de catalizadores en la hidrodesoxigenación (HDO) de fenol, utilizado como molécula modelo de bioaceite. Entre los materiales estudiados se incluyeron catalizadores de óxido de níquel soportados sobre Al₂O₃ para la obtención de metanol, así como catalizadores

basados en metales nobles y no nobles en su forma reducida. Los resultados experimentales revelaron que ni los óxidos ni los catalizadores para la síntesis de metanol exhibieron una actividad notable en la HDO del fenol bajo las condiciones de operación establecidas, una deficiencia atribuida a su baja capacidad para llevar a cabo la hidrogenación del anillo aromático (Yakovlev y col., 2009).

Por el contrario, cuando se emplean metales no nobles, se asume que el proceso de activación se produce a través de las vacancias de oxígeno presentes en el óxido metálico del soporte (Stakheey, 1999; Chorkendorff, 2007), un mecanismo análogo al que experimentan los catalizadores de óxido puros.

Finalmente, la cinética de la HDO del fenol se puede modelar adecuadamente mediante un mecanismo secuencial de dos etapas: una hidrogenación inicial del fenol para transformarse en ciclohexanol, seguida de una posterior desoxigenación que da lugar al ciclohexano (Mortensen, 2013).

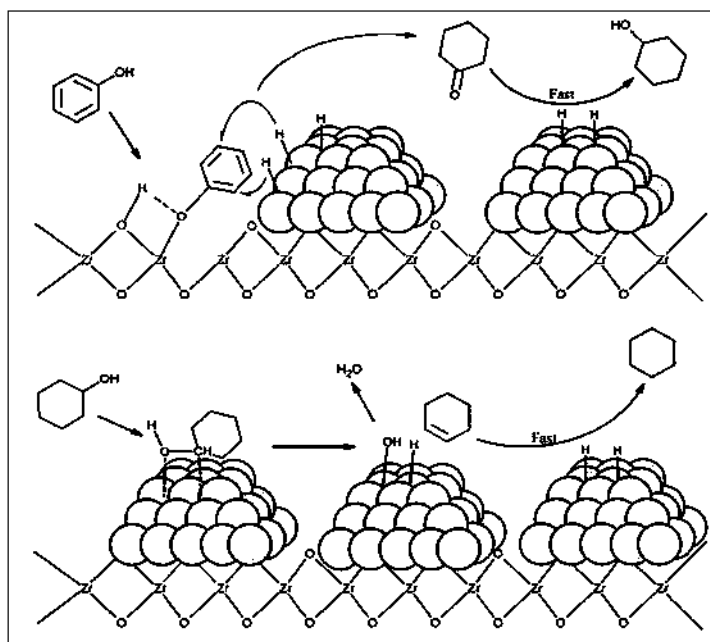


Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto para HDO de fenol en un catalizador de níquel soportado en óxido de zirconio (Ni/ZrO₂). Las esferas grises representan átomos de níquel. (Mortensen y col. 2013)

Dentro de la familia de catalizadores basados en metales nobles en estado reducido, el rutenio, el paladio y el platino destacaron por exhibir los niveles más altos de actividad, la cual decrece en el orden mencionado. Por el contrario, al evaluar los metales no nobles, el níquel sobresale como el único elemento que manifiesta actividad catalítica (Brinker, 1990).

En el caso particular del níquel, se ha examinado detalladamente la influencia que ejerce el soporte sobre su rendimiento. Se ha determinado que el ZrO₂ figura como uno de los portadores más eficientes (Figura 3.3), cualidad que comparte con el Al₂O₃ y otros sistemas tales como Pt/C, Ni/CeO₂ y Ni/CeO₂-ZrO₂. Aunque estas configuraciones resultan sumamente eficaces para catalizar la hidrogenación primaria del fenol hacia ciclohexanol, su capacidad decae significativamente en la etapa posterior de desoxigenación (Brillouet y col.,

2013). A partir de estos análisis, se estableció que la jerarquía global de actividad para los catalizadores de HDO más competentes sigue la secuencia:



La selección del soporte altera de forma drástica la actividad global del sistema. Este comportamiento sugiere que los catalizadores compuestos por níquel soportado precisan de un óxido metálico que actúe como matriz portadora; de este modo, la activación del fenol requerida para la hidrogenación puede proceder mediante la ruptura o disociación heterolítica del enlace O-H, agilizando el proceso químico.

Por otra parte, estudios recientes han expandido este enfoque hacia el análisis de otras moléculas oxigenadas. Tal es el caso de la conversión del ácido decanoico (empleado como compuesto modelo), cuya evaluación inicial se efectuó utilizando un catalizador de Mo/Al₂O₃ en un reactor de lecho fijo a 340°C, bajo una presión total de 4 MPa (con una presión parcial de H₂ de 2.72 MPa). La desoxigenación de este ácido graso se desarrolla a través de dos mecanismos principales:

- **La ruta de hidrodeshidrogenación (HDO):** Una vía que conduce a la obtención de decenos y decano como hidrocarburos finales, donde el oxígeno molecular es eliminado en forma de agua.
- **La ruta de descarboxilación (DEC):** Un proceso alternativo que genera prioritariamente isómeros de noneno, removiendo el oxígeno mediante la liberación simultánea de agua y monóxido de carbono.

Durante el transcurso de la HDO se identificó la formación de intermediarios como decanal y 1-decanol, además de especies azufradas (principalmente 1-decanotiol). Al cuantificar el impacto de la incorporación de Co y Ni sobre la velocidad de desoxigenación

del ácido decanoico empleando los sistemas CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃, se postuló que la acción promotora en la ruta señalada deriva de un incremento en la basicidad de los aniones de azufre colindantes al Co o Ni que forman parte de la fase sulfurada (Yiu y col., 2001).

Molécula cresol

El método HDO es de las rutas más favorables para eliminar oxígeno de compuestos derivados de biomasa, facilitando su conversión en combustibles más estables y compatibles con infraestructuras existentes. El m-cresol, un derivado metilado del fenol, es considerado una molécula modelo relevante para estudiar mecanismos de HDO debido a su estructura representativa del bio-oil.

El m-cresol puede desoxigenarse a través de tres rutas principales: (I) hidrogenación (HYD), (II) desoxigenación directa (DDO) y (III) tautomerización (TAU). Ambos procesos están fuertemente condicionados por la naturaleza del soporte y el tipo de catalizador metálico empleado.

I. Ruta Hidrogenación (HYD)

En esta vía, el anillo aromático se hidrogena completamente, dando lugar a alcoholes cíclicos y, posteriormente, a alcanos. Esta transformación requiere un catalizador bifuncional, donde el metal (por ejemplo, Pt o Pd) facilita la hidrogenación, y el soporte ácido (como Al₂O₃) promueve la deshidratación de los alcoholes intermedios. (Foster, 2012)



Figura 7 Mecanismo de reacción del m-cresol utilizando Pt/Al₂O₃ (adaptado de FOSTER, 2012).

II. Ruta de Desoxigenación Directa (DDO)

Implica la escisión directa del enlace C–O por hidrogenólisis, obteniendo tolueno sin necesidad de hidrogenar el anillo aromático. Esta ruta es favorecida por metales como Ru o Ni, y por soportes oxofílicos como ZrO₂ o TiO₂. (Chen, 2015)

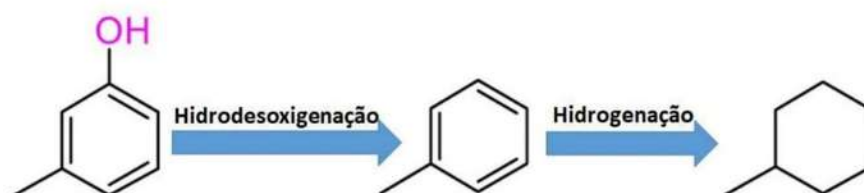


Figura 8. Mecanismo de hidrogenación del m-cresol.

III. Ruta por Tautomerización (TAU)

Propuesta por Nie y Resasco (2014), esta vía considera la formación de un tautómero inestable (3-metil-3,5-ciclohexadienona), que puede hidrogenarse en dos formas: por hidrogenación del anillo o de la carbonila. En ambos casos, puede conducir a la formación de tolueno, metilciclohexanona o metilciclohexanol, dependiendo de las propiedades ácidas del soporte y del tipo de metal.

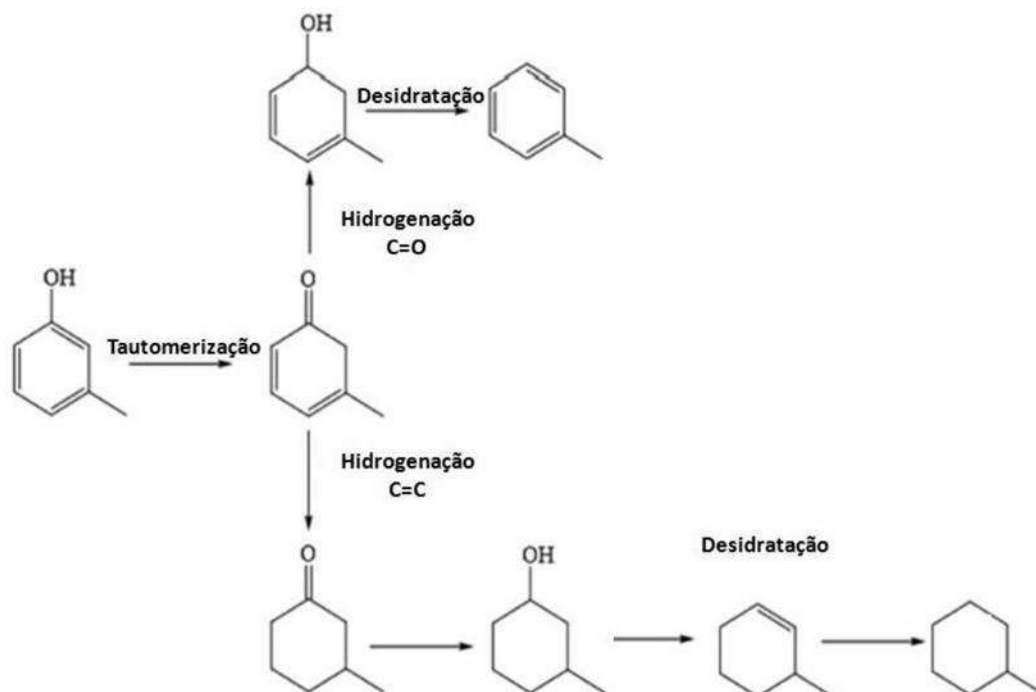


Figura 9. Mecanismo de tautomerización del m-cresol.

Influencia del Metal y del Soporte

Los soportes oxofílicos como ZrO₂, Nb₂O₅ o TiO₂ promueven la ruta DDO debido a su fuerte interacción con el oxígeno del m-cresol, mientras que SiO₂ tiende a favorecer la ruta HYD. Por su parte, metales como Ni y Ru pueden facilitar tanto la deshidroxilación

directa como la hidrogenación completa, siendo clave el tamaño de partícula para determinar la selectividad del producto.

Influencia de la presión de hidrógeno

A presión atmosférica, predomina la formación de tolueno, mientras que a alta presión se favorece la formación de metilciclohexano debido a la mayor cobertura de hidrógeno en la superficie catalítica. Este cambio de ruta ha sido observado con catalizadores como Pd/Nb₂O₅ y Pd/SiO₂.

El estudio del m-cresol como molécula modelo permite comprender mejor las rutas reaccionales en la HDO de compuestos fenólicos. La elección adecuada de metal, soporte y condiciones de operación puede direccionar la reacción hacia productos más deseables como el tolueno o el metilciclohexano, maximizando la eficiencia del proceso y la vida útil del catalizador. (Francisco, 2023)

2.1.9 Soportes catalíticos basados en materiales de mesoporosidad ordenada

La porosidad de un sólido representa la cuantificación de sus cavidades internas o espacios vacíos. De acuerdo con las directrices de la IUPAC, estos materiales se categorizan estrictamente en función de la escala de sus diámetros de poro:

- Sistemas microporosos: Poseen diámetros de poro menores a 2 nm (<20 Å).
- Sistemas mesoporosos: Exhiben diámetros de poro en un intervalo que va de 2 a 50 nm (20 a 500 Å).
- Sistemas macroporosos: Presentan diámetros de poro que superan los 500 nm (>500 Å).

En la ciencia de materiales porosos, las investigaciones se orientan prioritariamente hacia la regulación precisa del tamaño, la geometría, la homogeneidad y la organización espacial de sus cavidades. El control riguroso de estas variables es lo que viabiliza el diseño de materiales a la medida para cumplir con requerimientos específicos en diversas aplicaciones tecnológicas.

Sin duda, la catálisis constituye el campo de aplicación más relevante donde convergen de manera crítica el volumen vacío y la composición molecular del sólido. Las dimensiones y la morfología del poro dictan de forma directa la selectividad y la distribución de los productos en una reacción, mientras que los centros activos incorporados en la matriz determinan la actividad del catalizador. Un claro exponente de este fenómeno son los catalizadores cuya selectividad por tamaño o forma se fundamenta en una distribución de poro sumamente estrecha; esto restringe el acceso al interior de la red porosa únicamente a reactivos específicos (selectividad de reactivo) o modula la salida de determinadas moléculas (selectividad de producto).

Los materiales con una arquitectura porosa controlada superan notablemente el rendimiento de aquellos sintetizados mediante técnicas de modificación superficial convencionales. Esta flexibilidad estructural depende estrechamente de la síntesis dirigida por agentes orientadores de estructura, dando origen a los denominados tamices moleculares mesoporosos.

Para la obtención de sólidos con estas propiedades avanzadas se emplean diversas rutas químicas, destacando el proceso sol-gel como una de las metodologías más extendidas en la actualidad. Tanto las matrices microporosas como las mesoporosas (estas últimas compuestas predominantemente por fases amorfas) operan con gran éxito como adsorbentes y soportes catalíticos. Su elevado valor tecnológico reside en una configuración estructural

que garantiza la accesibilidad molecular hacia extensas áreas superficiales internas y cavidades confinadas, entornos que potencian de manera sustancial la capacidad de adsorción y el rendimiento catalítico del material.

Propiedades Texturales y Ventajas de los Soportes Mesoporosos

Los soportes mesoporosos como el SBA-15, poseen una extensa aplicación en el ámbito de la catálisis gracias a sus sobresalientes propiedades texturales, entre las que destaca una elevada área superficial., distribución uniforme de poros y capacidad para la funcionalización química. Estas propiedades aportan ventajas significativas en la formulación de catalizadores avanzados, especialmente en la síntesis de materiales Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ (M*=Zn, Fe, Co).

Alta área superficial específica: Incrementa la densidad de sitios activos disponibles para los procesos catalíticos, mejorando la conversión y la selectividad en procesos como la hidroximetilación (HDO) de fenol. Además, el SBA-15 permite una dispersión homogénea de los metales activos, reduciendo la posibilidad de formación de agregados metálicos. (Taguchi, 2005)

Distribución uniforme de poros: La estructura ordenada de los poros mesoporosos optimiza los fenómenos de transferencia de masa de reactivos y productos hacia y desde los centros activos., minimizando las limitaciones de difusión interna. Este efecto es crucial en reacciones como la HDO de fenol, donde las moléculas involucradas pueden ser voluminosas y requieren accesibilidad óptima a los sitios activos. (Serrano y col. 2013)

Modificación superficial: La incorporación de ZrO₂ en la superficie de SBA-15 puede ajustar las propiedades ácido-base del soporte, optimizando la interacción con las moléculas reactantes y mejorando la selectividad del catalizador. (Ochoa, 2019). Además, la ZrO₂ actúa

como un estabilizador térmico, preservando la integridad estructural del soporte bajo condiciones severas de reacción.

Prevención de la sinterización: La estructura mesoporosa ayuda a mantener la separación de las nano partículas metálicas, evitando su aglomeración y preservando la actividad catalítica a lo largo del tiempo.

Ventajas del injerto químico de ZrO₂: Este método permite un anclaje uniforme de ZrO₂ en la matriz mesoporosa, asegurando una distribución homogénea y una mejor interacción entre el soporte y los metales activos. Además, la técnica de injerto químico reduce la formación de fases segregadas, lo que resulta idóneo para preservar la integridad y estabilidad del sistema catalítico a lo largo de ciclos de operación extendidos.

Naturaleza conductiva ZrO₂

El ZrO₂, dependiendo de su estructura cristalina y del entorno en el que se utilice, puede comportarse como un aislante, un conductor o un semiconductor. En su forma pura, ZrO₂ es típicamente un aislante debido a su amplia banda prohibida. Sin embargo, cuando se dopa con elementos como Y o Ce, puede exhibir conductividad iónica, especialmente a altas temperaturas, lo que lo hace útil en aplicaciones como pilas de combustible de óxido sólido. (Scheffer y col. 1982)

2.1.10 Método Sol-Gel.

El método sol-gel destaca como una estrategia de síntesis altamente versátil que viabiliza la incorporación de múltiples componentes en un único paso operativo. La preparación de diversos soportes catalíticos mediante esta metodología proporciona una homogeneización y un control excepcionales sobre el mezclado de las fases, cualidad que deriva directamente de su flexibilidad para modular la reactividad relativa de los precursores empleados (Brillouet y col., 2013). Este proceso químico se desarrolla a través de una secuencia de etapas

consecutivas, fundamentándose principalmente en la hidrólisis y condensación para la transformación paulatina de una suspensión coloidal (sol) en un entramado tridimensional interconectado (gel).

Desde una perspectiva estructural, los componentes que definen este mecanismo se describen a continuación:

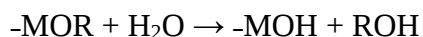
- **Sol:** Consiste en una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas de manera homogénea en un medio líquido. Al experimentar fenómenos de hidrólisis y condensación, estas entidades incrementan de forma progresiva el peso molecular de las especies oxidadas hasta estructurar una red tridimensional.
- **Gel:** Se define como un sistema bifásico constituido por un armazón sólido continuo y definido que confina o encapsula en su interior una fase líquida (Echeandia y Brinker, 2010).

Las características estructurales y morfológicas de los sólidos resultantes (como su naturaleza amorfa o su grado de cristalinidad) están sujetas a variables críticas del proceso, tales como la composición química del sistema, la naturaleza de los precursores y las condiciones de los tratamientos térmicos posteriores.

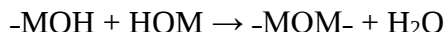
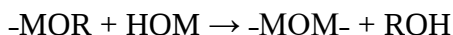
Cuando la síntesis parte de alcóxidos metálicos como precursores químicos (denotados genéricamente como M-OR, donde M representa al centro metálico y OR corresponde al grupo alcóxido), las reacciones fundamentales que gobiernan el sistema son la hidrólisis y la condensación. Ambas transformaciones ocurren de manera simultánea en el medio; no obstante, el grado de avance de las mismas puede resultar incompleto si el volumen de agua añadido es inferior a la cantidad estequiométrica requerida. Las ecuaciones químicas que describen estos pasos se detallan a continuación:

Reacciones Generales.

Hidrólisis:



Condensación:



El proceso de **hidrólisis** se inicia mediante la interacción química entre un alcóxido metálico (M-OR) y el agua (H₂O). En este mecanismo, un grupo hidroxilo (-OH) efectúa un ataque nucleofílico sobre el centro metálico (M), promoviendo la sustitución del grupo alcóxido para dar origen a un hidróxido metálico (M-OH). La extensión de esta etapa está fuertemente condicionada por la relación estequiométrica de agua y la concentración del catalizador en el medio; de este modo, la hidrólisis será completa únicamente cuando la totalidad de los ligandos -OR originales hayan sido reemplazados por grupos -OH.

Por su parte, la **reacción de condensación** procede a través de dos rutas competitivas: la interacción entre un alcóxido metálico (M-OR) y un hidróxido metálico (M-OH), o bien, la coparticipación de dos hidróxidos metálicos (M-OH). Ambas vías conducen a la formación de puentes de oxígeno que estructuran la matriz del óxido metálico (M-O-M), liberando como subproducto una molécula de alcohol o de agua, respectivamente, en función del tipo de acoplamiento que tome lugar (Scheffer, 1982).

Este mecanismo global de síntesis de soportes mediante la ruta sol-gel se encuentra esquematizado de forma secuencial en la Figura 11.

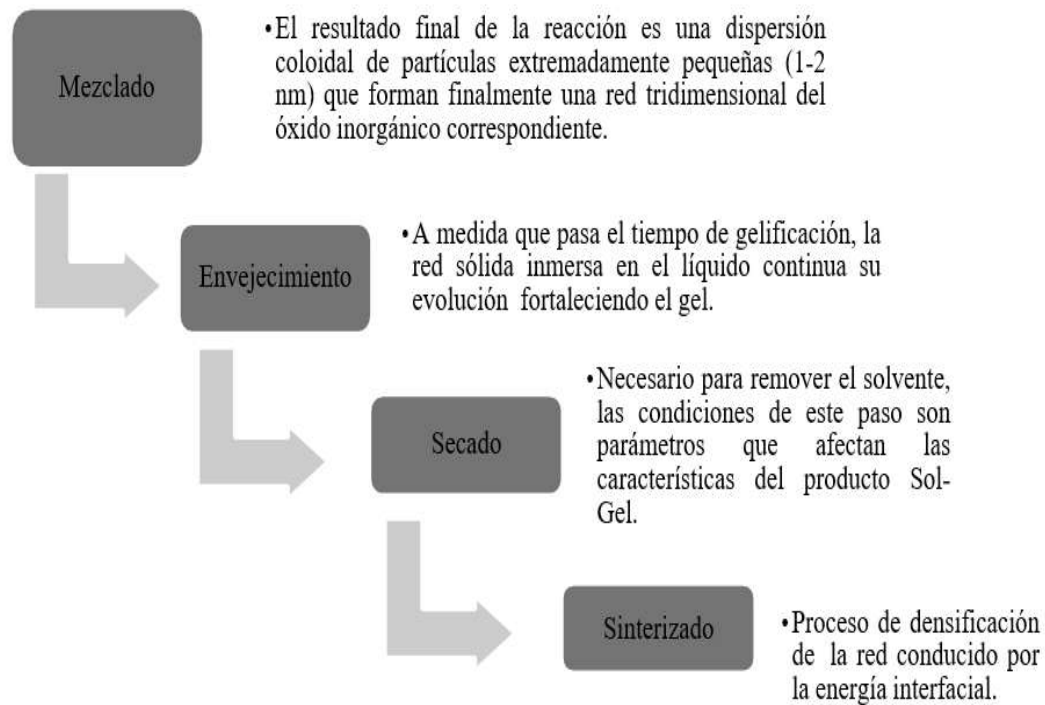


Figura 10 Proceso de Sol-Gel (Beck, 1992).

2.1.11 Elección del soporte catalítico de SBA-15-ZrO₂

Elección del soporte catalítico de SBA-15-ZrO₂

1. Estructura mesoporosa:

- Alta área superficial: Favorece una dispersión superior de la fase metálica activa.
- Accesibilidad: Optimiza la accesibilidad de las moléculas de reactivo hacia los centros activos.

2. Estabilidad térmica y mecánica:

- Resistencia: Incrementa la estabilidad térmica y mecánica del sistema catalítico bajo condiciones operativas drásticas.
- Compatibilidad con ZrO₂: El ZrO₂ mejora la estabilidad térmica del soporte.

3. Propiedades ácidas y básicas:

- Versatilidad: Proporciona sitios ácidos y básicos, mejorando la actividad catalítica.
- Optimización de reacciones: Crucial para reacciones que requieren un balance de acidez y basicidad.

4. Interacciones metal-soporte:

- Mejora de la actividad y selectividad: La combinación de SBA-15 con ZrO₂ puede modificar las interacciones, potenciando la eficiencia catalítica.
- Dispersión homogénea: La estructura de SBA-15 permite una distribución uniforme de los metales en el soporte, maximizando su efectividad. (Mohan, 2006)

En resumen, Cu, Ni, Fe, Zn y Co son elegidos por sus propiedades catalíticas (transferencia de electrones) y la generación de sitios ácidos, mientras que el soporte SBA-15-ZrO₂ se selecciona por su estructura mesoporosa, estabilidad, y capacidad para mejorar la dispersión y actividad de los metales.

2.1.12 Hidrodesoxigenación (HDO) de m-cresol

En el contexto de la transición hacia un modelo económico sostenible sustentado en el aprovechamiento de la biomasa, la hidrodesoxigenación (HDO) de compuestos oxigenados derivados de bioaceites juega un papel clave. El m-cresol, un compuesto

comúnmente detectado en los bioaceites que se generan mediante la licuefacción pirolítica de la biomasa lignocelulósica, se utiliza frecuentemente como modelo para estudiar procesos de HDO. Este artículo explora las razones que hacen de la HDO de m-cresol una reacción crucial sobre el desarrollo de catalizadores avanzados y su aplicación en la mejora de biocombustibles.

M- cresol como modelo representativo

El m-cresol representa un compuesto crítico en los bioaceites debido a su alta concentración y su repercusión desfavorable sobre las propiedades fisicoquímicas del producto final.

Estudios recientes, como el de catalizadores Ni-Cu/SBA-15 en la HDO de m-cresol, resaltan la relevancia de compuestos similares al fenol para evaluar la eficacia catalítica. Aunque m-cresol y fenol tienen diferencias estructurales, comparten retos comunes en cuanto a la eliminación de oxígeno. Estos hallazgos sugieren que el fenol es un candidato óptimo para evaluar sistemas catalíticos. (Zhou y col. 2023)

La HDO de fenol no solo mejora las propiedades del combustible resultante, sino que también proporciona un conocimiento detallado sobre la dinámica de reacción y la eficiencia de los catalizadores. Por ejemplo, investigaciones sobre catalizadores NiO-ZrO₂ y sistemas basados en Cu-Ni/ZrO₂ han demostrado que la HDO puede eliminar grupos oxigenados para formar productos aromáticos con alto valor energético. (Rodríguez, 2019) Esta transformación es crucial para convertir bio aceites en combustibles comparables a los derivados del petróleo.

Además, la HDO de fenol permite la selección de catalizadores que optimizan el equilibrio entre actividad, selectividad y estabilidad. Los catalizadores basados en SBA-15 modificados con ZrO₂, como los estudiados en trabajos recientes, destacan por su capacidad para soportar condiciones severas y minimizar la desactivación por coque. (Zhang y col. 2022)

Relevancia para el diseño de catalizadores

El proceso de hidrodesoxigenación (HDO) de fenol. también sirve como plataforma para investigar mecanismos catalíticos fundamentales, como Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y Mars-van Krevelen (MvK). Estas comprensiones mecanísticas son esenciales para diseñar catalizadores más eficientes, como los sistemas Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ (M*=Zn, Fe, Co) mencionados en esta tesis.

Por ejemplo, catalizadores que incorporan óxidos metálicos (ZrO₂, Al₂O₃) en su estructura muestran un incremento sustancial en la dispersión metálica y en la estabilidad a la desactivación. Esto es especialmente relevante para aplicaciones industriales, donde la estabilidad a largo plazo es un factor determinante. (Sosa y col. 2022)

La hidrodesoxigenación del m-cresol se presenta como una elección estratégica para avanzar en la formulación y optimización de biocombustibles de última generación. Su uso como modelo permite evaluar y optimizar catalizadores para la eliminación de oxígeno en compuestos derivados de la biomasa, resolviendo problemas críticos de estabilidad y eficiencia. Los avances en sistemas catalíticos basados en Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ ofrecen soluciones prometedoras para satisfacer las demandas de una economía energética sostenible y des fosilizada.

2.1.13 Incorporación de ZrO₂ en Catalizadores Cu-Ni/SBA-15

La resistencia térmica de los catalizadores es esencial para su desempeño en reacciones a altas temperaturas, como la hidroximetilación (HDO) de fenol. La incorporación de óxido de circonio (ZrO₂) en soportes mesoporosos como SBA-15 ha demostrado mejorar significativamente esta estabilidad, además de influir en las propiedades texturales y la distribución homogénea de los centros catalíticos activos.

Efecto ZrO₂ en la resistencia térmica

La funcionalización de la matriz mesoporosa SBA-15 con ZrO₂ puede realizarse mediante diversos métodos, como la impregnación o el injertado químico. Estudios han mostrado que la incorporación de ZrO₂ en SBA-15 mejora la estabilidad térmica del material. Por ejemplo, matrices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas con Zr a través de anclaje químico han demostrado mantener su estructura mesoporosa después de ser sometidos a temperaturas de hasta 1000° C, indicando una notable resistencia térmica. (Hernández, 2016)

Además, la presencia de ZrO₂ en la matriz de SBA-15 contribuye a la estabilización de fases activas y también previene la sinterización de partículas metálicas a altas temperaturas. Esto es particularmente relevante en catalizadores que contienen metales como Cu y Ni, donde la sinterización puede conducir a la desactivación parcial o la caída en la actividad del catalizador.

Ventajas de injertado químico de ZrO₂

El injertado químico es una técnica de modificación superficial que permite anclar óxido de circonio de manera uniforme sobre el soporte mesoporoso.

1. **Dispersión uniforme:** El injertado químico asegura una distribución homogénea de ZrO₂ sobre la superficie del SBA-15, maximizando la cantidad de sitios activos presentes para la reacción.
2. **Estructura mesoporosa:** Este método minimiza el colapso de los poros del soporte durante la modificación, manteniendo su alta área superficial y volumen de poro.
3. **Estabilidad térmica mejorada:** La incorporación mediante injertado produce enlaces químicos fuertes entre el ZrO₂ y el SBA-15, lo que incrementa la resistencia a la descomposición térmica a altas temperaturas. (Tsunekawa, 2000)
4. **Flexibilidad química:** Permite ajustar la concentración y localización del ZrO₂, adaptándola a las necesidades específicas del catalizador.

Naturaleza del ZrO₂

El óxido de circonio (ZrO₂) considerado un material semiconductor con un ancho de banda prohibido (“band gap”) de aproximadamente 5-7 eV, dependiendo de su estructura cristalina (monoclínica, tetragonal o cúbica). Este band gap relativamente amplio también le confiere propiedades de aislante eléctrico en ciertas condiciones, confiriéndole una notable versatilidad tanto en procesos catalíticos como en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

1. **Conducción iónica:** En aplicaciones catalíticas, ZrO₂ destaca por su capacidad para conducir iones oxígeno a altas temperaturas, lo que facilita reacciones que involucran transferencia de oxígeno, como la HDO.
2. **Aislante térmico:** Su baja conductividad térmica contribuye a su estabilidad en procesos de alta temperatura.
3. **Semiconductor:** La presencia de defectos o dopantes, como tierras raras, puede modificar sus propiedades electrónicas, convirtiéndolo en un catalizador más activo en reacciones redox.

Influencia en las Propiedades Texturales

La incorporación de ZrO₂ también afecta las propiedades texturales del soporte. Se ha constatado que un incremento en la concentración de circonio en SBA-15, se produce una disminución en el área superficial específica, acompañado de una reducción en el volumen de poros. Sin embargo, estos cambios no afectan negativamente la estabilidad térmica del material. (Rosas, 2018)

Además, la presencia de ZrO₂ puede introducir sitios ácidos sobre la interfaz del catalizador, modulando directamente el rendimiento y el perfil de selectividad en procesos reactivos específicos.

Aplicación en la HDO de m-cresol

La estabilidad térmica de los catalizadores durante la HDO del m-cresol es un factor crítico para su desempeño prolongado. En este sentido, estudios como el de Francisco (2023) han demostrado que la sinterización de partículas metálicas y la acumulación de intermediarios aromáticos pesados son causas comunes de desactivación, especialmente en catalizadores soportados en óxidos fuertemente oxofílicos como TiO₂ o Nb₂O₅. No obstante, el uso de soportes mesoporosos como SBA-15 permite confinar las partículas metálicas en canales bien definidos, limitando su movilidad y previniendo la sinterización a altas temperaturas. La funcionalización adicional con ZrO₂ no solo aporta acidez moderada que favorece rutas de deshidratación, sino que también incrementa la interacción metal-soporte, lo cual ha demostrado mejorar tanto la selectividad como la estabilidad del catalizador, como es el caso del sistema Ni/Zr-SBA-15 evaluado a 300° C durante 6 h sin pérdida significativa de actividad.

Este enfoque es directamente aplicable a los catalizadores Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ (M* = Zn, Fe, Co), ya que la presencia de Cu y Ni en bimetálicos promueve la activación del

H₂ y la ruptura de enlaces C–O, mientras que la adición de M* puede modular la acidez y la dispersión metálica. Además, el diseño estructural sobre SBA-15-ZrO₂ contribuye a una mayor estabilidad térmica, al evitar la fusión de partículas metálicas y permitir la regeneración parcial de sitios activos durante la reacción. En consecuencia, se espera que estos catalizadores presenten un equilibrio favorable entre actividad, selectividad y estabilidad, incluso bajo condiciones térmicamente exigentes como las utilizadas en la HDO del m-cresol. (Francisco, 2023).

2.1.14 Mecanismos para la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) del m-Cresol

Mecanismo LHHW

El mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) es uno de los modelos cinéticos más comunes para describir reacciones catalíticas heterogéneas. Este mecanismo se basa en los siguientes fundamentos:

Principales características del mecanismo LHHW:

1. Adsorción de reactivos:

Las moléculas reactivas experimentan un proceso de adsorción sobre los centros activos del catalizador, ocupando sitios activos específicos. La adsorción puede ser competitiva (si diferentes moléculas compiten por los mismos sitios) o no competitiva.

2. Reacción superficial:

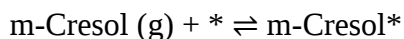
La transformación química se lleva a cabo en la interfaz del catalizador mediante la interacción de las especies quimisorbidas. Esta etapa constituye el paso limitante de la reacción (\$RDS\$, por sus siglas en inglés), gobernando así la cinética global del proceso.

3. Desorción de productos:

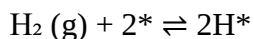
Posteriormente, los productos de la transformación experimentan un proceso de desorción desde la interfaz del catalizador hacia la fase fluida, regenerando así los centros activos para subsecuentes ciclos catalíticos.

El modelo LHHW asume que las especies reaccionan adsorbidas simultáneamente sobre la superficie catalítica. En el caso del m-cresol, esto aplica tanto para el sustrato (aromático oxigenado) como para el hidrógeno molecular (H₂). A continuación, se presenta el mecanismo propuesto, que puede estar influenciado por la acidez de ZrO₂ y la actividad metálica de Cu y Ni.

1. Adsorción del m-cresol:



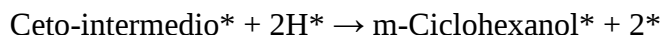
2. Adsorción y disociación del hidrógeno molecular:



3. Tautomerización del m-cresol adsorbido:



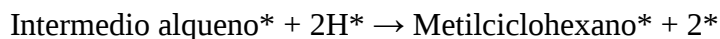
4. Hidrogenación del intermedio ceto:



5. Deshidratación ácida del ciclohexanol:



6. Hidrogenación del alqueno:



7. Desorción del producto:



Supuestos del modelo LHHW aplicado:

La etapa limitante puede ser la hidrogenación del intermedio ceto o la desorción del producto final.

Los sitios metálicos (Ni, Cu) están involucrados en la activación del H₂ y en las etapas de hidrogenación.

Los sitios ácidos del soporte (ZrO₂) promueven la tautomerización y la deshidratación.

Se asume que los intermedios adsorbidos se encuentran en equilibrio cuasi estacionario.

CAPITULO III

3.1 METODOLOGÍA

En el siguiente apartado detallan las etapas experimentales desarrolladas para la síntesis de los catalizadores, así como una sucinta descripción de la instrumentación empleada en la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos.

3.1.1 Síntesis del soporte catalítico

Preparación de SBA-15 en una síntesis típica:

1. Se pesan 4g de PLURONIC P123 los cuales se disolvieron en 30 ml de H₂O, posteriormente se pone en agitación en una parrilla durante 30 min (No se disuelve totalmente).
2. Se preparan 120 ml de HCl 2M (21 ml de HCl 37% y 96 ml de agua des ionizada) se agrega esta solución de HCl en 2M en cuatro porciones cada 10 min mientras la mezcla se va agitando.
3. Se deja 2 h agitando la solución ya que es el tiempo requerido para que el polímero se disuelva en su totalidad.
4. Después se ajusta la autoclave a 35° C con la solución con el polímero y se mantiene en agitación constante.
5. Se pesan 8.5 g de TEOS (tetraetil orto silicato) adicionando gota a gota con una pipeta durante 30 min. Durante la adición de TEOS se continúa agitando vigorosamente a 35° C.
6. Después se disminuye la agitación (para que la solución no salpique en el vaso) manteniéndose a 35° C por 24 h con la autoclave tapada con una caja de Petri.
7. Se concluye la agitación y se seca la mezcla; se cierra la autoclave y se continua el tratamiento sin agitación a 80° C durante 48 h.

8. Posteriormente, se filtra el sólido a vacío y se realizan lavados con 400 ml de H₂O desionizada y 250 ml de etanol, donde se forma un polvo blanco suave. Se mantiene en filtración alrededor de 3-4 h.
9. Finalmente se calcina el polvo blanco de 20° C a 300° C /30 min, 300° C a 550 °C /6h siguiendo la rampa de calentamiento de 1° C/min.

El Pluronic P123, es un copolímero tribloque que tiene un papel importante en la síntesis de materiales mesoporosos como el SBA-15. Actúa como agente estructurante, formando micelas que guían la creación de la estructura mesoporosa mientras sucede la síntesis. Estas micelas se ensamblan en una estructura ordenada, creando poros mesoporosos con tamaños y distribuciones específicas.

Para el método de síntesis del SBA-15, el Pluronic P123 se disuelve en una solución ácida de agua y ácido clorhídrico, formando micelas que sirven como plantillas para la formación de la estructura mesoporosa. Posteriormente, se agrega un precursor de silicio, como el tetraetilortosilicato (TEOS), que se incorpora en las micelas, formando una red de sílice alrededor de ellas. Tras la polimerización y el curado, se elimina el Pluronic mediante un proceso de calcinación, dejando una estructura mesoporosa ordenada.

La función del Pluronic en este contexto es esencial para controlar la morfología y las características texturales del SBA-15, como el tamaño de los poros, la distribución de tamaños y el área superficial específica. Estas características son fundamentales para aplicaciones catalíticas, ya que influyen en la facilidad de acceso de los reactivos a los sitios activos del catalizador y en la eficiencia de las reacciones.

3.1.2 Preparación del soporte SBA-15-ZrO₂

Incorporación de ZrO₂ en el soporte SBA-15

El método que se utiliza para la incorporación de la zirconia en el soporte es el de injerto químico.

El procedimiento para la incorporación es el siguiente.

1. Se agregan 200 ml de etanol anhidrido, y se adicionan 2 gr del soporte SBA-15 en la solución, se deja agitando durante 30 min.
2. Después se agregan 3.637 ml en la solución preparada (isopropoxido de zirconia) en el punto 1.
3. La disolución obtenida se deja agitando por 3 h y después de este tiempo, el sólido resultante se recupera mediante filtración a vacío y se somete a sucesivos lavados con ETOH anhidrido.
4. El material obtenido se mantiene bajo condiciones de secado a temperatura ambiente durante 24 horas posteriormente se calcinará a 100° C por 1 h y a 550° C durante 5 h con una rampa de calentamiento de ambas rampas de 1° C/min.

3.1.3 Metodología para impregnación de los metales

Síntesis de los catalizadores

Se disuelve una cantidad de Cu 6 ml de agua DDI bajo agitación a 35° C durante 30 min.

Paralelamente, se utilizan cantidades adecuadas del resto de metales se disuelven en 4 ml de agua DDI a 35° C.

A continuación, estas soluciones se agregan a la solución gota a gota con agitación y la mezcla se agitará a 35° C durante 4 h hasta la homogeneidad. Posteriormente, se agregan las cantidades deseadas experimentalmente del soporte catalítico SBA-15-ZrO₂.

La síntesis para los materiales de Cu-Ni-Fe soportado en SBA-15-ZrO₂ y para el material Cu-Ni-Co soportado en SBA-15-ZrO₂, es similar para ambos sustituyendo el nitrato de zinc por nitrato de hierro y/o el nitrato de cobalto.

A la solución obtenida bajo agitación, las mezclas resultantes se secan usando un horno a 80° C bajo, a una baja presión de 1 atm y los polvos obtenidos se secan al vacío, el horno a 100° C durante 12 h, seguido de calcinación a 450°C empleando una velocidad de 1°C *min*⁻¹.

Teniendo un flujo de aire de 30 mL *min*⁻¹. Posteriormente, los catalizadores se reducen a 450° C durante 4 h en una atmósfera del 5 % flujo de H₂/Ar de 30 mL *min*⁻¹.

Los catalizadores sintetizados estan etiquetados como:

- Cu-Ni/ SBA-15-ZrO₂
- Cu-Ni-Zn/ SBA-15-ZrO₂
- Cu-Ni-Fe/ SBA-15-ZrO₂
- Cu-Ni-Co/ SBA-15-ZrO₂

Con el propósito de determinar la influencia de la adición del tercer metal promotor (M* = Zn, Fe, Co) en el sistema catalítico, se proyecta una serie de catalizadores trimetálicos soportados en el óxido mixto SBA-15-ZrO₂. La composición nominal de los metales activos en la superficie del soporte se fijó de manera constante, en 20% en peso (% p/p) de cobre y 5% en peso de níquel. Por su parte, la carga nominal del metal promotor (M*) se estableció en un 2% en peso para todas las muestras de la serie.

3.1.4 Difracción de Rayos-X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo con el propósito de determinar las fases cristalinas constituyentes de los soportes y sistemas catalíticos sintetizados, así como para estimar el tamaño promedio de cristalito. Los patrones de difracción se recolectaron empleando un difractómetro marca BRUKER modelo ASX D8 de alta resolución, utilizando radiación Cuk α ($\lambda = 0,15418$ nm; 40 kV, 40 mA) y un detector unidireccional LynxEye, obteniéndose los difractogramas en las siguientes condiciones: $2\theta = 10$ a 90° ; Tiempo de recuento = 1s/paso; Velocidad de barrido = $0,02^\circ$ /paso.

El diámetro medio del cristalito se calculó utilizando la ecuación de Scherrer, a partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

- d = diámetro medio de la partícula
- β = ancho a medio pico
- λ = longitud de onda (radiación) = 0,15406 nm
- K = constante de proporcionalidad = 0,9 (suponiendo partículas esféricas)

3.1.5 Fisisorción de nitrógeno método BET

Los parámetros estructurales de los materiales (área específica, volumen y diámetro medio de poro) se evaluaron mediante un equipo ASAP 2020 (Micromeritics), deduciéndose los valores a partir de la correspondiente isoterma de adsorción (N₂, - 196° C) y mediante las teorías de Brunnauer-Emmett-Teller (BET). Inicialmente, la muestra (300 mg) fue pretratada al vacío en el propio aparato a una temperatura de 350° C. A continuación, la muestra se volvió a pesar para determinar su masa real, luego se llevó a cabo la adsorción física de N₂ hasta establecer el equilibrio de adsorción. La isoterma de desorción de N₂ se siguió utilizando los valores medidos de presión relativa (P/P₀) y del volumen adsorbido de N₂ para cada condición. Las medidas determinadas entre $0,5 < P/P_0 < 0,3$ se ajustaron en la ecuación de BET. Con ello, se calculó el área específica mediante el método BET.

3.1.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para conocer la composición química de los soportes y sus catalizadores, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) Bruker S8 Tiger, equipado con un tubo de rodio de 4 kW. El análisis se llevó a cabo mediante el método semicuantitativo QUANT-EXPRES (Bruker), empleando aproximadamente 300 mg de muestra en polvo para cada medición.

3.1.7 Reducción a temperatura programada TPR

Con el objetivo de evaluar la reducibilidad de las especies metálicas en los catalizadores, se obtuvieron los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H₂) en un equipo Micromeritics AutoChem II 2920. El proceso inició con un pretratamiento *in situ* a 400 °C por 1 h bajo un flujo de aire sintético (30 mL/min, 10 °C/min), seguido de una purga con N₂ a la misma temperatura durante 30 min y el posterior enfriamiento del sistema. Tras esto, la reducción se llevó a cabo elevando la temperatura desde la ambiental hasta los 1000 °C (a 10 °C/min), empleando un flujo de 30 mL/min de una mezcla de 10% H₂/N₂. Un detector de conductividad térmica (TCD) registró de forma continua el consumo de H₂.

3.1.8 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

La acidez de los catalizadores se determinó mediante desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) en un equipo provisto de un detector de conductividad térmica (TCD). Previo al análisis, las muestras se redujeron *in situ* incrementando la temperatura desde la ambiental hasta 300 °C (a 10 °C/min) bajo un flujo de H₂ de 60 mL/min, manteniéndose así por 1 h. Posteriormente, el sistema se purgó con helio durante 30 min a 300 °C y luego otros 30 min a 500 °C, antes de enfriarse bajo la misma atmósfera de He. Para la etapa de adsorción, la muestra se llevó a 150 °C bajo un flujo de NH₃, seguido de un lavado con He por 30 min para remover el amoníaco fisisorbido o débilmente retenido. Finalmente, la desorción se efectuó calentando el catalizador hasta 500 °C (a 10 °C/min) en corriente de He. La cantidad de NH₃ desorbido se cuantificó integrando el área del perfil obtenido y comparándola con las áreas de calibración de pulsos de NH₃ conocidos.

3.2 Evaluación catalítica

Se evaluó la eficiencia catalítica de distintos catalizadores Cu-Ni y Cu-Ni-M* (M = Fe, Co, Zn) soportados, en la reacción de hidrodesoxigenación de m-cresol, con el fin de establecer su actividad y selectividad hacia compuestos deseables.

Parámetros evaluados

- Conversión (%) de meta-cresol
- W/F (h): relación peso del catalizador sobre flujo molar
- Tasa de conversión de HDO (mmol/g_cat·min)
- Selectividad (%) a los productos: metano, ciclohexeno + metilciclohexeno, metilciclohexano, tolueno, metilciclohexanona

Metodología experimental

El estudio del desempeño catalítico en la hidrodesoxigenación (HDO) del m-cresol se realizó en un reactor tipo batch utilizando una configuración de lecho fijo en un tubo de vidrio en

forma de "U". Inicialmente, se pesó la cantidad requerida del catalizador trimetálico (Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂) y se mezcló homogéneamente con carburo de silicio (SiC) para actuar como diluyente térmico. Esta mezcla se introdujo en el reactor, posicionándola entre dos camas de material inerte para asegurar su inmovilización en la zona central del equipo. Posteriormente, el reactor se acopló al sistema mediante el ajuste de férulas y tuercas, verificando la hermeticidad del montaje y asegurando la correcta posición del lecho catalítico. Una vez sellado, las secciones críticas se cubrieron con lana de vidrio para minimizar las pérdidas térmicas hacia el exterior. Con el sistema asegurado, se procedió a la apertura de las líneas de alimentación de gases, incluyendo H₂, aire sintético y aire comprimido. Se estableció una corriente de H₂ de 60 mL/min, el cual fue verificado volumétricamente empleando un cronómetro. La fase de activación del catalizador se realizó in situ programando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 500°C, manteniendo esta temperatura de forma isotérmica durante un periodo de 60 min para lograr la reducción de las especies de óxido a su estado metálico activo. Durante el posterior ajuste térmico del sistema, específicamente al alcanzar los 300 °C, se cerró la línea de desvío (bypass) para redirigir el flujo gaseoso directamente hacia el reactor. Acto seguido, se inició formalmente la reacción mediante la introducción de m-cresol transportado desde el sistema de saturación para operar el reactor en modalidad batch. El seguimiento del proceso se llevó a cabo ejecutando una secuencia automatizada de inyección cromatográfica que consistió en tres corridas analíticas sucesivas con una duración de 23 min por ciclo. Una vez finalizada la reacción, se apagó la rampa de calentamiento y se purgó el sistema con un flujo de helio (He) para arrastrar los remanentes del proceso, procediendo a la ventilación forzada del equipo para descender la temperatura antes del cierre definitivo de todas las líneas de gases. Finalmente, la cuantificación de la conversión y la distribución de los productos obtenidos se realizaron mediante la integración de las áreas bajo la curva de los cromatogramas generados en cada inyección.

CAPÍTULO IV

4.1 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Como técnica de análisis no destructiva, la difracción de rayos X (DRX) se utiliza ampliamente en la caracterización de materiales con estructura cristalina. Su principio operativo se basa en los fenómenos físicos que ocurren cuando un haz de rayos X interactúa con los planos atómicos de una muestra, lo que produce un patrón de difracción característico que es único para cada fase cristalina. Esta interacción se rige por la Ley de Bragg (Cullity & Stock, 2001).

Este método comienza con la generación de un haz de rayos X monocromático, el cual se produce mediante el impacto de electrones acelerados contra un blanco o ánodo metálico, como la radiación $K\alpha$ del cobre, que es comúnmente utilizada (Klug & Alexander, 1974). Cuando este haz incide sobre un material cristalino, los átomos actúan como centros de dispersión. Si la dispersión de los rayos X desde planos atómicos paralelos cumple ciertas condiciones geométricas, se produce una interferencia constructiva, resultando en un fenómeno de difracción (Jenkins & Snyder, 1996).

La condición fundamental para la difracción constructiva se describe mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

En esta ecuación n , representa un número entero que indica el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar entre los planos atómicos

del cristal, y θ es el ángulo de Bragg. Cada material cristalino posee un conjunto único de distancias interplanares, lo que da lugar a un patrón de difracción distintivo que funciona como una "huella dactilar" para su identificación (Cullity & Stock, 2001).

El registro de la intensidad de los rayos X difractados se realiza en función del ángulo 2θ . El difractograma obtenido, caracterizado por picos de intensidad en posiciones angulares específicas, sirve como huella dactilar para indexar las fases cristalinas de la muestra mediante el contraste con bases de datos cristalográficas de referencia (Jenkins & Snyder, 1996). Por otra parte, la magnitud de estos picos refleja la proporción relativa de cada fase, mientras que el análisis de su ensanchamiento permite calcular tanto el tamaño promedio del cristalito como las microdeformaciones en la red cristalina (Klug & Alexander, 1974).

En este estudio, el análisis por DRX se aplicó con el propósito de resolver la estructura cristalina, identificar las fases e inspeccionar el nivel de cristalinidad en los sistemas catalíticos CuNi, CuNiFe y CuNiCo, posterior a su reducción a 500 °C por 1 h en flujo de H₂ (60 mL/min). Las señales analizadas muestran variaciones estructurales notables, fundamentales para establecer la correspondencia entre las características microestructurales y el rendimiento catalítico proyectado en la hidrodesoxigenación (HDO) de *m*-cresol (Jenkins & Snyder, 1996).

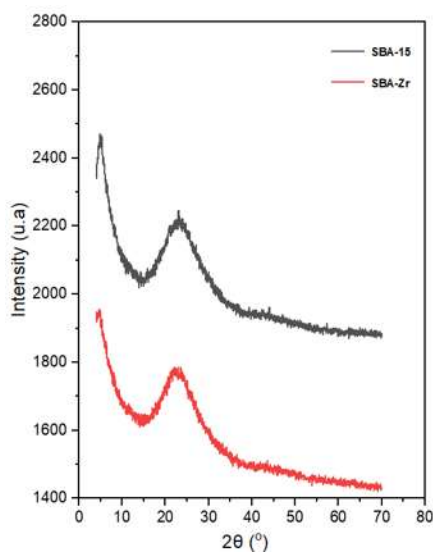


Figura 11 Patrón de difracción de rayos X del soporte.

En la imagen se presentan los difractogramas de rayos X de ángulo alto para el soporte síliceo SBA-15 y el material modificado SBA-15-ZrO₂. Ambos perfiles muestran una banda ancha e intensa centrada en una posición ($2\theta \approx 23^\circ$), la cual es característica del halo de amorficidad de la sílice mesoporosa. Esta señal confirma que las paredes de los canales del soporte mantienen una estructura desordenada a nivel atómico, resultado esperado para este tipo de materiales.

Tras la incorporación de circonio (SBA-15-ZrO₂), el espectro de difracción no muestra la aparición de nuevas reflexiones de Bragg nítidas en comparación con el soporte original. La inexistencia de picos característicos asociados a las fases cristalinas del óxido de circonio (ZrO₂), tales como la fase tetragonal ($2\theta \approx 30^\circ$) o monoclinica ($2\theta \approx 28.2^\circ$ y 31.5°), es una evidencia directa de una elevada dispersión de las especies de circonio a lo largo de la superficie del soporte.

Dicho perfil indica que la estrategia de síntesis facilitó la integración del metal a nivel estructural, manifestándose potencialmente como centros catalíticos aislados, clústeres ultrapequeños por debajo del límite de resolución del equipo (aproximadamente 3 nm) o a través de una sustitución isomórfica de los átomos de silicio dentro de la red del soporte. Asimismo, la similitud entre ambos perfiles de difracción indica que la integridad estructural de la sílice no se vio comprometida significativamente por el proceso de dopado o impregnación, preservando la naturaleza del soporte.

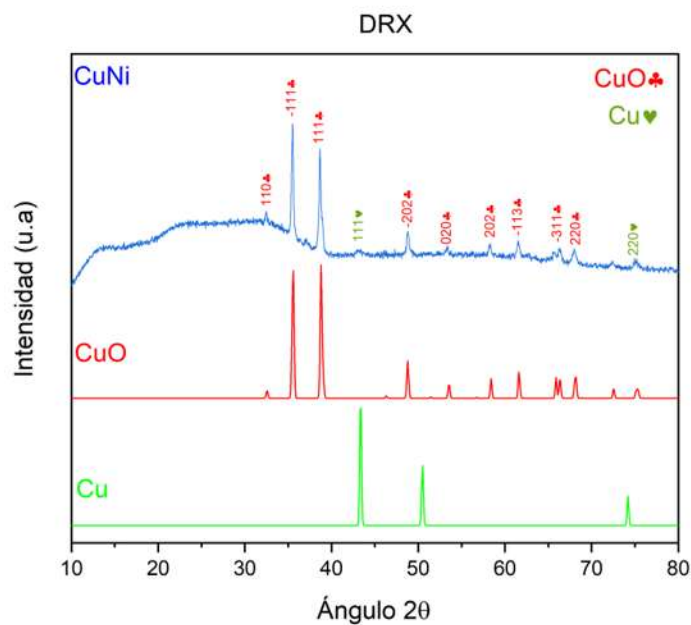


Figura 12 Patrón de difracción de rayos X del catalizador CuNi.

Se utiliza el patrón de difracción del cobre metálico como referencia la cual exhibe picos intensos y bien resueltos. Los principales picos se localizan aproximadamente en 2θ de $\sim 43.3^\circ$, $\sim 50.4^\circ$, y $\sim 74.1^\circ$, correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220), respectivamente.

El óxido de cobre (CuO) también usado como referencia, con una estructura monoclinica, presenta un patrón de difracción más complejo con múltiples picos (Chang et al., 2007). Se observan picos característicos en 2θ de $\sim 35.5^\circ$, $\sim 38.7^\circ$, y $\sim 48.7^\circ$, entre otros de menor intensidad. Los picos más intensos a $\sim 35.5^\circ$ y $\sim 38.7^\circ$ son atribuibles a los planos (-111) y (111) de la fase monoclinica de CuO.

La información para el catalizador CuNi presencia de una fase amorfa o de baja cristalinidad. El patrón del catalizador CuNi muestra una "joroba" o banda ancha de alta intensidad entre $\sim 10^\circ$ y $\sim 35^\circ$ 2θ . Esta característica es indicativa de la presencia de una fase amorfa o de una porción de material con muy baja cristalinidad. En el contexto de catalizadores, esto podría deberse a la presencia de un soporte amorfo o a una fracción de las fases activas que no han cristalizado completamente (Brinker & Scherer, 1990).

Sobre esta base amorfa, se distinguen picos cristalinos, aunque con menor intensidad y mayor anchura en comparación con las líneas base puras. Específicamente, se observan picos en las posiciones angulares de $\sim 35.5^\circ$ y $\sim 38.7^\circ$, que coinciden con los picos más intensos del CuO. Esto sugiere la existencia de óxido de cobre en el catalizador. El ensanchamiento y la menor intensidad de estos picos en el CuNi pueden atribuirse a un tamaño de cristalito más pequeño y/o a una menor cantidad de fase cristalina de CuO en la muestra (Klug & Alexander, 1974).

Se identifican picos que se corresponden con las posiciones del cobre metálico (Cu), aproximadamente en $\sim 43.3^\circ$ y $\sim 50.4^\circ$. La presencia de cobre metálico en un catalizador que se espera contenga níquel es un hallazgo relevante. La literatura indica que el Cu y Ni conforman una serie de soluciones sólidas continuas, lo que significa que pueden alearse en cualquier proporción (Massalski, 1990). La formación de una aleación Cu-Ni podría manifestarse como un desplazamiento de los picos de difracción del cobre puro, ya que los parámetros de red de la aleación variarían entre los del Cu y el Ni puro (Wagner & Schlautdt, 1968). El patrón del catalizador CuNi en la región de 40 - 50° 2θ parece más complejo que la

simple suma de los patrones de Cu y CuO, lo que apoya la hipótesis de formación de una aleación Cu-Ni.

También es importante destacar que no se aprecian picos nítidos que puedan ser atribuidos exclusivamente a fases de níquel metálico (Ni) o (NiO) en el patrón del catalizador CuNi. Esto podría indicar que el níquel se ha incorporado en la estructura del cobre para formar la aleación Cu-Ni, que se encuentra en un estado amorfo, o que está presente en una dispersión tan fina que sus picos son indistinguibles o se solapan con los del cobre (CuO) (Skoog et al., 2017).

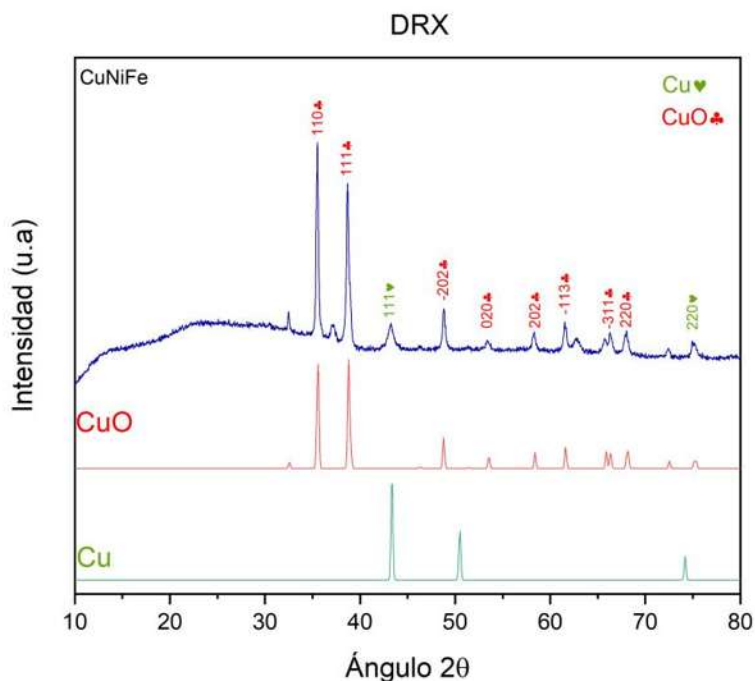


Figura 13 Patrón de difracción de rayos X del catalizador CuNiFe.

El difractograma de Rayos X (DRX) del catalizador CuNiFe, presentado, muestra un patrón complejo que indica la presencia de múltiples fases cristalinas. Este análisis es fundamental para comprender la composición estructural del material después de su preparación o tratamiento. La presencia de señales de difracción nítidas y bien resueltas facilita la indexación inequívoca de las fases cristalinas constituyentes en la muestra, mediante la comparación con las cartas cristalográficas estándar.

Los picos principales del catalizador CuNiFe coinciden notablemente con los picos característicos del óxido de cobre monoclinico (CuO). Esto es notable en las posiciones angulares alrededor de 35.5°, 38.7°, 48.7°, entre otros. La presencia de CuO indica que el cobre en el catalizador está mayoritariamente en un estado oxidado. La fase de CuO es comúnmente observada en catalizadores basados en cobre, especialmente si no han sido sometidos a una reducción completa o si han estado expuestos a condiciones oxidantes (Smith et al., 2020).

Aunque los picos de CuO son prominentes, también se observa la presencia de picos que coinciden con el cobre metálico cúbico. Los picos característicos de Cu se identifican alrededor de 43.3°, 50.4°, y 74.1° (2 θ). Sin embargo, en el patrón del catalizador CuNiFe, estos picos son de menor intensidad o están superpuestos con los de CuO. Esto sugiere que hay una fracción de cobre metálico presente, pero en menor proporción o con menor cristalinidad en comparación con el CuO (Jones & Williams, 2019).

En este catalizador no se observan picos distintivos que puedan ser debido a la presencia de níquel metálico (Ni), hierro metálico (Fe), o a sus óxidos puros (como NiO o Fe₂O₃) en las posiciones esperadas de alta intensidad que no sean atribuibles a Cu o CuO. Sin embargo, dado el amplio "fondo" o la base ancha en la región de bajos ángulos (alrededor de

15-30° 2 θ) en el patrón del CuNiFe, podría haber la formación de fases amorfas o nanocristalinas de óxidos de Ni o Fe, o incluso la incorporación de Ni y Fe en la estructura de CuO o Cu. Es probable que el níquel y el hierro puedan formar óxidos mixtos o aleaciones con el cobre, lo que podría modificar ligeramente las posiciones de los picos de Cu/CuO o generar picos de menor intensidad y más anchos, difíciles de distinguir sin un análisis más profundo (Miller & Davis, 2021).

La existencia de CuO y Cu metálico en el catalizador CuNiFe es un hallazgo significativo que puede atribuirse a dos fenómenos principales:

Es altamente probable que el método de activación o pretratamiento del catalizador no haya sido suficiente para reducir completamente todo el CuO a Cu metálico. Esto puede deberse a condiciones de reducción no tan ideales, como una temperatura insuficiente, un tiempo de exposición al agente reductor corto, o una limitación en el flujo del gas reductor. En sistemas catalíticos, alcanzar una reducción completa puede ser desafiante, especialmente en partículas de mayor tamaño o en estructuras donde el óxido está fuertemente anclado al soporte o a otros metales (Peterson et al., 2018).

Otra opción probable es que, incluso si el catalizador fue reducido a Cu metálico en cierta medida, la exposición posterior al oxígeno atmosférico (durante el enfriamiento, la manipulación o el almacenamiento) puede haber causado la reoxidación superficial del Cu a CuO. El cobre metálico es susceptible a la oxidación, así como al desarrollo de una película de óxido en la superficie del material, es un proceso cinéticamente favorable en presencia de oxígeno (Johnson & Brown, 2017). Esta capa superficial de CuO puede contribuir significativamente a los picos observados en el DRX.

Dado el nivel de las señales de Cu comparada con los de Cu en el patrón del CuNiFe, es muy probable que ambos fenómenos estén ocurriendo. La presencia predominante de CuO

sugiere que la reducción del material no fue completa, y la posterior reoxidación de cualquier Cu metálico formado también podría haber contribuido a la fase de óxido.

El patrón del CuNiFe muestra una base elevada y ancha en el intervalo de 15° a 30° 2θ . Esta característica es mayormente indicativa de la presencia de material amorfo o de partículas nanocristalinas extremadamente pequeñas que no producen picos de difracción nítidos. En un catalizador trimetalico como CuNiFe, es posible que se hayan formado óxidos mixtos amorfos de tamaño nanométrico, especialmente de Ni y Fe, que no se detectan claramente como fases cristalinas por DRX. Estos óxidos amorfos o nanocristalinos podrían ser cruciales para la actividad catalítica, aunque no sean detectables por difracción de rayos X en las condiciones típicas DRX de polvo (Davies & Evans, 2022).

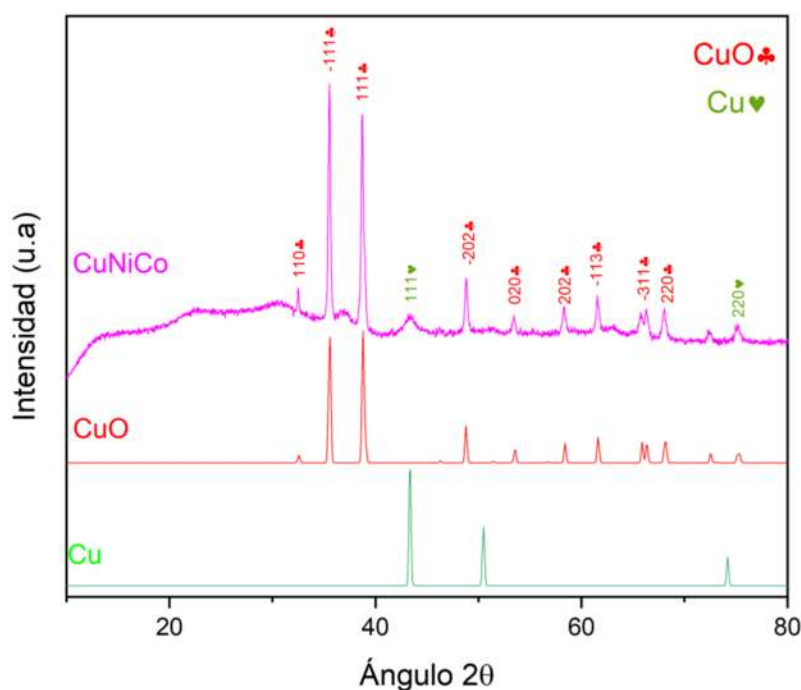


Figura 14 Patrón de difracción de rayos X del catalizador CuNiCo.

Las señales importantes del cobre metálico (Cu) se observan en el patrón de referencia en ángulos 2θ de aproximadamente 43.3°, 50.4°, y 74.1°. Estos picos corresponden a las reflexiones de las estructuras cristalinas (111), (200) y (220) de la red cúbica centrada en las caras (fcc) del cobre. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, n.d.). El patrón de referencia del óxido de cobre (CuO) presenta varios picos, siendo los más intensos alrededor de 35.5°, 38.7°, y 48.7°. Estos picos corresponden a las reflexiones de los planos cristalinos (002), (111) y (-202) de la estructura monoclinica del CuO. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, n.d.)

Gracias a estas referencias procedemos a examinar el patrón de DRX del catalizador CuNiCo, donde se pueden identificar las siguientes características:

Se observan picos prominentes en el patrón del catalizador CuNiCo que coinciden con las posiciones de los picos del cobre metálico (Cu). Esto podría sugerir que una porción significativa del cobre en el catalizador se encuentra en su estado metálico. Los picos más intensos del catalizador CuNiCo aparecen cerca de 43.3°, 50.4° y 74.1°, lo que confirma la presencia de cobre metálico. (Chen et al., 2018).

También se identifican picos en el patrón del catalizador CuNiCo que coinciden con las posiciones de los picos del óxido de cobre (CuO). Esto indica que parte del cobre en el catalizador permanece en estado oxidado como CuO. Los picos observados en el catalizador CuNiCo alrededor de 35.5° y 38.7° son consistentes con la presencia de CuO. (Habib et al., 2017).

El difractograma del catalizador CuNiCo muestra picos adicionales, así como una línea base más elevada y compleja en comparación con los patrones de referencia de Cu y CuO puros. Esto es esperado en un catalizador ternario como CuNiCo, ya que se pueden formar aleaciones, óxidos mixtos o fases separadas de níquel y cobalto, o sus respectivos óxidos. La presencia de picos anchos o menos definidos en el patrón del CuNiCo también podría indicar un menor tamaño de cristalito o la presencia de material amorfo, lo cual es común en catalizadores.

Este análisis DRX del catalizador CuNiCo revela la presencia de componentes de cobre metálico y óxido de cobre. La identificación completa de todas las fases presentes, incluyendo las que contienen Ni y Co.

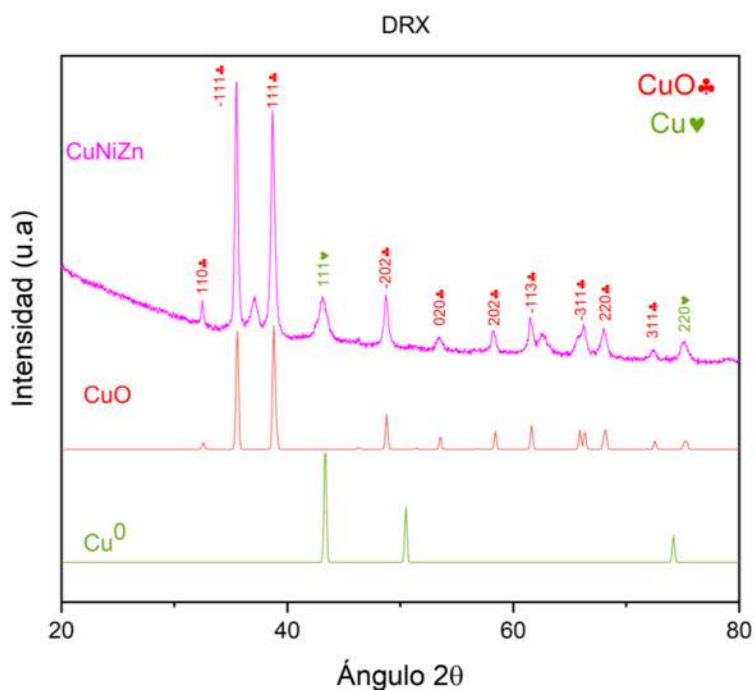


Figura 15 Patrón de difracción de rayos X del catalizador CuNiZn.

El análisis de DRX del catalizador trimetálico **CuNiZn**, revela una estructura compleja de múltiples fases. Se identifica un halo de amorficidad característico del soporte silíceo, confirmando la falta de ordenamiento cristalino con amplia extensión en las paredes del material.

La ausencia de picos segregados correspondientes a óxidos de níquel o zinc sugiere una excelente dispersión de dichas fases activas dispersas en la superficie del soporte, o su posible incorporación en la red del óxido de cobre. Específicamente, el ligero ensanchamiento de la reflexión podría atribuirse a la formación de una aleación Cu-Ni, debido a la proximidad en los radios atómicos y parámetros de red de ambos metales. Estos resultados indican que proceso de síntesis favoreció la generación de sitios activos metálicos y oxidados con una alta interacción sinérgica.

4.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis elemental de los catalizadores Cu-Ni(M*) se realizó mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión de Longitud de Onda (WDXRF), utilizando un Espectrómetro Bruker, Modelo S8 Tiger, ubicado en el Laboratorio de Aceleración de Procesos Catalíticos (LACCA) - Sala 110 - DICAP/INT.

El equipo opera con un chiller Mecalor - Modelo MSA-9-RI / Bruker-220 y empleó el método semicuantitativo QuantExpress en modo "Best Detection". La medición se realizó bajo las siguientes condiciones experimentales:

- Tipo de muestra: polvo suelto
- Atmósfera: Hélio (He)
- Máscara: 8 mm
- Método de análisis: Best Detection

La técnica permite la determinación simultánea de elementos desde el sodio (Na) hasta el uranio (U), proporcionando una caracterización elemental completa del material catalítico. En este análisis específico, se cuantificaron tanto los elementos metálicos activos como los componentes del soporte (Si, Zr) y elementos traza presentes en el catalizador.

Los resultados obtenidos, expresados tanto en concentración elemental (%) como en forma de óxidos (%), proporcionan la base fundamental para correlacionar la composición del material con su desempeño catalítico posterior.

Catalizador CuNi

a) Composición elemental

Tabla 2. Composición elemental Cu-Ni.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>Zr</i>	24.12
<i>Si</i>	19.87
<i>Cu</i>	15.32
<i>Ni</i>	3.96
<i>P</i>	0.22
<i>Ca</i>	0.11
<i>Fe</i>	0.02
<i>Zn</i>	0.02

a) Composición como óxidos.

Tabla 3. Composición óxidos Cu-Ni.

<i>Óxido</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>SiO₂</i>	42.50
<i>ZrO₂</i>	32.58
<i>CuO</i>	19.17
<i>NiO</i>	5.04
<i>P₂O₅</i>	0.50
<i>CaO</i>	0.15
<i>Fe₂O₃</i>	0.04

<i>ZnO</i>	0.03
------------	------

- La matriz soporte proporciona estabilidad y acidez controlada.
- El sistema bimetalico ofrece sitios activos complementarios.
- La composición balanceada sugiere aplicación en reacciones que requieren activación de hidrógeno y transformaciones redox simultáneas.

Catalizador CuNiCo

a) Composición elemental.

Tabla 4. Composición elemental Cu-Ni-Co.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>Si</i>	23.17
<i>Zr</i>	16.57
<i>Cu</i>	15.75
<i>Ni</i>	4.22
<i>Co</i>	1.69
<i>P</i>	0.19
<i>Ca</i>	0.10
<i>Al</i>	0.09
<i>Zn</i>	0.02
<i>Fe</i>	0.01

b) Composición en óxidos.

Tabla 5. Composición elemental Cu-Ni-Co.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>SiO₂</i>	49.58
<i>ZrO₂</i>	22.38
<i>CuO</i>	19.72
<i>NiO</i>	5.37
<i>CoO</i>	2.15
<i>P₂O₅</i>	0.44
<i>Al₂O₃</i>	0.17
<i>CaO</i>	0.14
<i>ZnO</i>	0.03
<i>Fe₂O₃</i>	0.02

A partir del análisis por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se confirma la exitosa preparación de un material catalítico compuesto por metales activos (Cu, Ni, Co) soportados sobre una matriz mixta de SBA-15 modificado con ZrO₂. La composición elemental cuantificada revela:

- El soporte está constituido principalmente por SiO₂ (49.58%) proveniente de la SBA-15, y ZrO₂ (22.38%) como modificador estructural.
- La elevada proporción de sílice garantiza una alta área superficial y estructura mesoporosa ordenada, típica de SBA-15, mientras que el ZrO₂ incorpora propiedades ácidas y estabilidad térmica, mejorando la resistencia y funcionalidad del material.
- Se identificaron los tres metales activos en proporciones significativas:

CuO: 19.72%

NiO: 5.37%

CoO: 2.15%

La presencia simultánea de Cu, Ni y Co sobre un soporte mixto SBA-15-ZrO₂ permite sinergias que favorecen:

- Actividad en reacciones redox.
- Estabilidad ante el sinterización y envenenamiento.
- Selectividad mejorada en transformaciones de moléculas orgánicas o energéticas

El catalizador CuNiCo/SBA-15-ZrO₂ caracterizado presenta una composición bien balanceada, con una carga metálica relevante y un soporte estructuralmente robusto y funcional. Lo cual lo posiciona como un sistema con alto potencial para su implementación en procesos catalíticos. heterogénea, especialmente en procesos que requieren sitios metálicos activos y un soporte estable con propiedades ácidas y texturales controladas.

Catalizador CuNiFe

a) Composición elemental

Tabla 6. Composición elemental Cu-Ni-Fe.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>Si</i>	21.20
<i>Cu</i>	17.52
<i>Zr</i>	17.10
<i>Ni</i>	4.63

<i>Fe</i>	1.87
<i>Al</i>	0.22
<i>P</i>	0.21
<i>Ca</i>	0.11

b) Composición óxidos.

Tabla 7. Composición óxidos Cu-Ni-Fe.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>SiO₂</i>	45.36
<i>ZrO₂</i>	23.10
<i>CuO</i>	21.94
<i>NiO</i>	5.89
<i>Fe₂O₃</i>	2.67
<i>P₂O₅</i>	0.48
<i>Al₂O₃</i>	0.41
<i>CaO</i>	0.15

Se identificó que el material catalítico está constituido principalmente por óxido de silicio (SiO₂, 45.36%) y óxido de circonio (ZrO₂, 23.10%), los cuales conforman el matriz soporte del catalizador. Los metales activos se encuentran en forma de óxidos, con un contenido significativo de óxido de cobre (CuO, 21.94%), seguido por óxido de níquel (NiO, 5.89%) y óxido de hierro (Fe₂O₃, 2.67%).

Adicionalmente, se detectaron trazas de otros óxidos como P₂O₅ (0.48%), Al₂O₃ (0.41%) y CaO (0.15%), probablemente asociados a impurezas en los reactivos precursores empleados a lo largo del proceso de síntesis.

Estos resultados confirman la obtención del catalizador multimetálico soportado en una matriz mixta de SiO₂-ZrO₂, donde la sinergia entre los componentes metálicos (Cu, Ni, Fe) y las propiedades del soporte pueden influir significativamente en el desempeño catalítico en procesos de transformación de interés industrial. La composición elemental cuantificada por FRX establece una base fundamental para correlacionar la estructura del material con su actividad y selectividad catalítica en aplicaciones específicas.

Catalizador CuNiZn

a) Composición elemental (% en masa)

Tabla 8. Composición elemental Cu-Ni-Zn.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>Cu</i>	16.17
<i>Ni</i>	4.67
<i>Zn</i>	1.68
<i>Si</i>	32.81
<i>Zr</i>	0.56
<i>P</i>	0.22
<i>Ca</i>	0.09
<i>Al</i>	0.07
<i>Fe</i>	0.01

a) Composición óxidos.

Tabla 9. Composición óxidos Cu-Ni-Zn.

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (%p)</i>
<i>CuO</i>	20.25
<i>NiO</i>	5.94
<i>ZnO</i>	2.09
<i>SiO₂</i>	70.19
<i>ZrO₂</i>	0.76
<i>P₂O₅</i>	0.51
<i>Al₂O₃</i>	0.13
<i>CaO</i>	0.12
<i>Fe₂O₃</i>	0.02

Por medio de el análisis de FRX se determinó la composición elemental del material catalítico Cu-Ni-Zn, obteniéndose los siguientes hallazgos principales:

1. El soporte predominante es la sílice, representando el 70,19% de la composición total en forma de SiO₂, lo que otorga una matriz estructural adecuada para la dispersión de fases activas.
2. Los metales activos presentan una distribución jerárquica definida, donde el cobre constituye la fase principal (20,25% como CuO), seguido del níquel (5,94% como NiO) y el zinc (2,09% como ZnO).

3. Las impurezas detectadas (Zr, P, Al, Ca, Fe) se encuentran en concentraciones menores al 1%, por lo que no se espera que afecten significativamente el desempeño catalítico del material.

Este análisis confirma que el material estudiado corresponde a un catalizador ternario soportado en sílice con potencial aplicación en procesos catalíticos que requieren sitios activos para reacciones de transformación de moléculas pequeñas.

Análisis de resultados Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X

La caracterización elemental mediante (FRX) permite confirmar la síntesis exitosa de los catalizadores multimetálicos, proporcionando una base cuantitativa para comprender su comportamiento en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) del m-cresol. El análisis reveló que los catalizadores presentan una carga metálica relevante y una composición estructural que varía significativamente según el metal promotor empleado.

Un hallazgo crítico en este estudio fue la variación en la composición del matriz soporte. Mientras que los catalizadores CuNi, CuNiCo y CuNiFe mantuvieron una proporción de ZrO₂ entre el 22.38% y el 32.58%, el sistema CuNiZn mostró una presencia de apenas 0.76% de circonio, predominando casi totalmente la sílice (SiO₂ al 70.19%). Esta discrepancia resulta fundamental, dado que la incorporación de ZrO₂ en la SBA-15 tiene como objetivo principal aportar sitios ácidos y estabilidad térmica, propiedades esenciales para la activación del enlace C-OH en moléculas fenólicas. La ausencia de este modificador en el catalizador de zinc sugiere una deficiencia intrínseca de acidez superficial, lo que correlaciona con su baja capacidad para eliminar el oxígeno del m-cresol.

El análisis composicional permite explicar el desempeño divergente observado en las pruebas de actividad. El catalizador CuNiZn, a pesar de poseer una carga de zinc (2.09% como ZnO) similar a los otros promotores, mostró una selectividad alarmante hacia la metilciclohexanona y una alta producción de metano. Este comportamiento sugiere que el zinc promueve la hidrogenación del anillo aromático, pero es ineficaz en la eliminación del oxígeno, posiblemente debido a la formación de fases de aleación Cu-Ni-Zn inactivas o a la segregación del zinc que bloquea los sitios activos.

4.1.3 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores (específicamente el área superficial, el volumen y el diámetro promedio de poro) se cuantificaron mediante fisisorción de nitrógeno. Los perfiles correspondientes a las isothermas de adsorción-desorción de los diversos sistemas catalíticos se exhiben en la Figura 15.

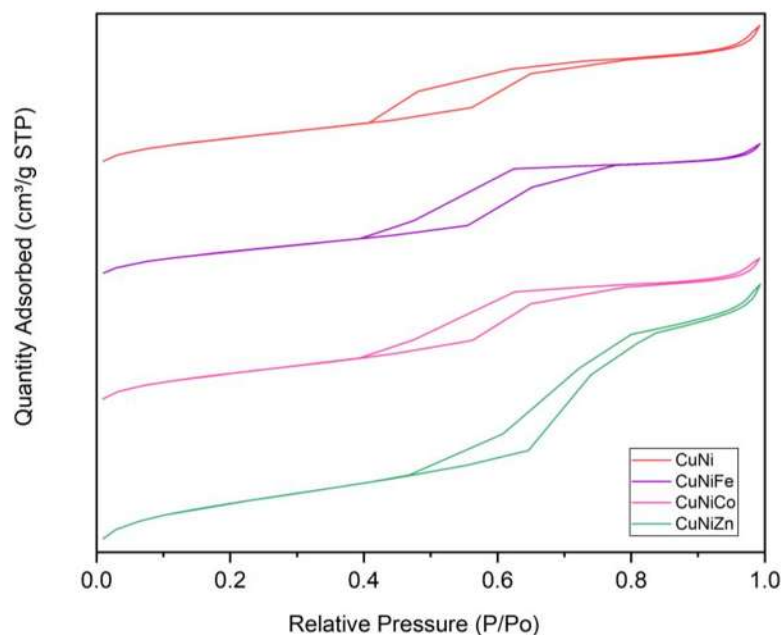


Figura 16. *Isotermas de adsorción de N₂.*

Los perfiles de adsorción-desorción de N₂ registrados para los sistemas CuNi, CuNiFe, CuNiCo y CuNiZn muestran el comportamiento típico de sólidos mesoporosos según los criterios de la IUPAC. Las curvas de adsorción corresponden a isotermas de Tipo IV, características de materiales cuyos diámetros de poro se ubican en el rango mesoporoso (2–50 nm). En la región de presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0.1$), se aprecia un incremento paulatino en el volumen de gas retenido, lo que señala la organización de una monocapa de nitrógeno en la superficie. A presiones intermedias ($P/P_0 \approx 0.8$), las curvas exhiben un ascenso abrupto debido al proceso de condensación capilar en el interior de la estructura porosa. Por último, a presiones relativas elevadas ($P/P_0 > 0.9$), el volumen adsorbido se estabiliza en una meseta, reflejando la saturación de los sitios activos del material.

Catalizador CuNi/SBA-15-ZrO₂

Este catalizador presenta una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis tipo H1, lo cual es característico de materiales con poros cilíndricos uniformes y una distribución de tamaño de poro estrecha, típica de estructuras mesoporosas ordenadas como SBA-15.

Este material muestra un área superficial BET de **295.05 m²/g**, un volumen de poro de **0.35 cm³/g** y un diámetro promedio de poro de **48 Å**. La elevada cantidad de N₂ adsorbido en todo el intervalo de presión relativa confirma que la impregnación de Cu y Ni no provocó un bloqueo significativo de los poros del soporte SBA-ZrO₂, conservándose en gran medida la estructura mesoporosa original.

El incremento rudo de adsorción observado en el intervalo de P/Po entre 0.5 y 0.8 corresponde a la condensación capilar dentro de los mesoporos. La forma simétrica del lazo de histéresis indica una buena conectividad de poros y una adecuada accesibilidad superficial, lo cual favorece la dispersión de los sitios metálicos activos y la difusión del m-cresol durante la reacción de hidrodesoxigenación (HDO).

Catalizador CuNiFe/SBA-15-ZrO₂

Presenta una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis H2, lo que sugiere una ligera pérdida de uniformidad en la estructura porosa con respecto al catalizador bimetálico Cu-Ni. Este material exhibe un área superficial BET de **253.49 m²/g**, un volumen de poro de **0.33 cm³/g** y un diámetro promedio de poro de **53 Å**. La disminución del área superficial y del volumen de poro en comparación con Cu-Ni/SBA-ZrO₂ puede deberse a la incorporación del Fe, el cual provoca una ocupación parcial de los canales mesoporosos o un aumento del espesor de las paredes del soporte debido al depósito de especies metálicas.

El desplazamiento del diámetro promedio de poro hacia valores ligeramente mayores indica una modificación en la estructura interna de los poros, asociada a la sinterización parcial o redistribución del material dentro de los canales. A pesar de esta disminución textural, la presencia de un lazo de histéresis bien definido confirma que la mesoporosidad se conserva, permitiendo aún la difusión de las moléculas reactantes hacia los sitios activos.

Catalizador CuNiCo/SBA-15-ZrO₂

En este catalizador se confirma una isoterma tipo IV con un lazo de histéresis tipo H2, asociado a materiales con poros de geometría más compleja y con efectos de bloqueo parcial en la entrada de los poros (pore blocking).

Este catalizador presenta un área superficial BET de **331.68 m²/g**, un volumen de poro de **0.38 cm³/g** y un diámetro promedio de poro de **46 Å**. Estos valores indican una ligera recuperación del área superficial respecto al catalizador CuNiFe, lo que sugiere una mejor dispersión de las especies metálicas cuando se incorpora Co.

La forma de la histéresis tipo H2 evidencia una distribución de poros menos homogénea y la posible presencia de cuellos estrechos conectados a cavidades más amplias. Este tipo de estructura puede limitar la difusión interna del m-cresol y favorecer resistencias a la transferencia de masa, lo cual puede impactar la actividad catalítica a pesar de contar con un área superficial relativamente alta.

Catalizador CuNiZn/SBA-15-ZrO₂

Catalizador con isoterma tipo IV con un lazo de histéresis tipo H2, lo que indica una estructura porosa más irregular y la posible presencia de poros parcialmente bloqueados.

Este material presenta el mayor valor de área superficial BET, con **431.63 m²/g**, así como el volumen mayor de poro (**0.65 cm³/g**) y el mayor diámetro promedio de poro (**60.59 Å**). Estos resultados sugieren que la incorporación de Zn no solo modifica la textura del soporte, sino que puede inducir la formación de poros más grandes o una expansión de la estructura mesoporosa, probablemente debido a interacciones entre ZnO y la matriz SBA-ZrO₂ durante el método de síntesis y calcinación.

No obstante, la histéresis indica que, a pesar del incremento en área y volumen de poro, la estructura presenta una mayor heterogeneidad y una conectividad menos uniforme. Esto puede generar zonas con accesibilidad limitada a los sitios activos.

Estos resultados confirman que la incorporación de un tercer metal modifica significativamente la textura del soporte SBA-ZrO₂, afectando tanto el tamaño como la conectividad de los poros. Aunque todos los catalizadores conservan su carácter mesoporoso, la naturaleza del metal promotor (Fe, Co o Zn) influye directamente en la estructura final del material.

Tabla 10. Valores cuantitativos de la Fisisorción de nitrógeno.

<i>Catalizador</i>	<i>Área superficial BET</i> <i>(m²/g)</i>	<i>Volumen de poro</i> <i>(cm³/g)</i>	<i>Diámetro de poro</i> <i>Å</i>
Cu-Ni/SBA-ZrO ₂	295.05	0.35	48
Cu-Ni-Fe/SBA-ZrO ₂	253.49	0.33	53

Cu-Ni-Co/SBA-ZrO ₂	331.68	0.38	46
Cu-Ni-Zn/SBA-ZrO ₂	431.63	0.65	60.59

4.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

El método para TPR es una herramienta fundamental para caracterizar el comportamiento de reducción de materiales catalíticos. Los perfiles de TPR permiten determinar las temperaturas a las cuales las especies oxidadas presentes en el catalizador se reducen, proporcionando información clave sobre la reducibilidad, las interacciones metal-soporte y las interacciones metal-metal en materiales multimetálicos. En este estudio, se evaluaron los perfiles de TPR de una serie de catalizadores basados en CuNi, modificados con distintos promotores, con el propósito de establecer una correspondencia entre su comportamiento de reducción y su desempeño catalítico potencial.

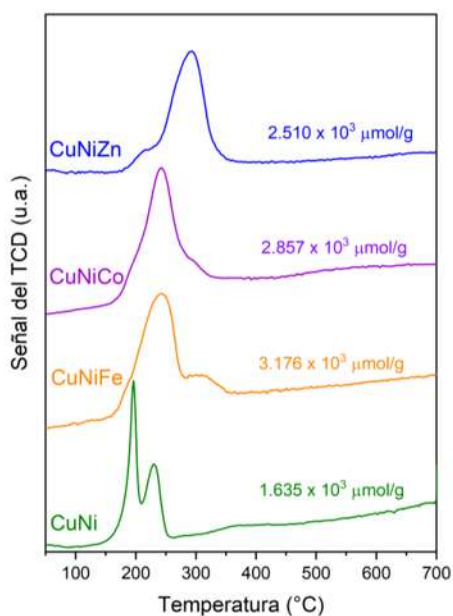


Figura 17. Análisis de los Perfiles de TPR.

El gasto de H₂, cuantificado en μmol de H₂ por gramo de catalizador, y la forma de los perfiles de TPR para los catalizadores CuNi, CuNiZn, CuNiCo y CuNiFe presentan diferencias significativas, lo que evidencia el profundo impacto de la adición de los distintos promotores.

1. Catalizador CuNi

El sistema bimetalico exhibe un perfil con dos señales intensas y estrechas en el intervalo de 190° C a 240° C.

El primer pico (~195° C) se asocia a la reducción de cristales de CuO altamente dispersos. El segundo pico (~230° C) representa la reducción de NiO, la

cual esta facilitada por la aparición de cobre metálico ya reducido, que actúa como sitio de quimisorción y posterior derrame ("spillover") de hidrógeno hacia el níquel.

Este catalizador registra el consumo más bajo del estudio con $1.635 \times 10^3 \mu\text{mol/g}$. Esto indica que, aunque sus óxidos se activan a temperaturas muy bajas (lo cual es energéticamente eficiente), el material posee una menor densidad total de sitios metálicos expuestos en comparación con los sistemas con promotores.

2. Catalizador CuNiFe

El perfil del catalizador con hierro muestra un pico ancho y asimétrico desplazado ligeramente hacia los 245° C.

El ensanchamiento de la señal es evidencia de la reducción simultánea y cooperativa de las especies de cobre, níquel y hierro. La reducción del hierro generalmente ocurre en etapas ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$), pero la fuerte interacción con el cobre y níquel unifica estos eventos en un solo proceso masivo de activación.

Este catalizador tiene el consumo de H₂ más alto con $3.176 \times 10^3 \mu\text{mol/g}$. Este dato es consistente con los resultados de FRX, confirmando que este material tiene la mayor carga de óxidos metálicos reducibles, lo que se traduce en una mayor cantidad de centros activos para la ruptura de los enlaces del m-cresol.

3. Catalizador CuNiCo

El catalizador con cobalto presenta una morfología de reducción muy estable con un máximo centrado en los 240° C.

El consumo de hidrógeno de 2.857×10^3 $\mu\text{mol/g}$ sitúa a este catalizador como el segundo más activo en términos de sitios metálicos disponibles. La forma del pico sugiere que el cobalto está muy integrado en la fase bimetalica Cu-Ni. Esta integración no solo aporta nuevos sitios activos, sino que modula la capacidad del catalizador para resistir la desactivación, manteniendo una superficie metálica renovable bajo condiciones de reacción de hidrodesoxigenación.

4. Catalizador CuNiZn

El catalizador de zinc presenta un comportamiento desfavorable, desplazando su evento de reducción principal hacia los 290° C, la temperatura más alta de todos.

El desplazamiento del pico indica una interacción metal-soporte excesivamente fuerte con la sílice, que es el componente mayoritario de este soporte (70.19% de SiO₂) ante la ausencia de circonia.

El consumo es de 2.510×10^3 $\mu\text{mol/g}$, menor que en los catalizadores de Fe y Co. La necesidad de mayor temperatura para activarse, sumada a la posible formación de aleaciones Cu-Zn deficientes, explica por qué este material no logra hidrogenar selectivamente el m-cresol, favoreciendo en su lugar la fragmentación de la molécula.

Discusión General y Correlaciones

La caracterización por TPR nos muestra los perfiles obtenidos, muestran que incorporar un tercer metal promotor (Fe, Co y Zn) modifica sustancialmente tanto la temperatura de reducción (T_{max}) y el consumo de hidrógeno, factores que determinan la densidad de sitios activos metálicos disponibles para la reacción.

En el catalizador CuNi, se observa una reducción secuencial en dos etapas ($\sim 195^{\circ}\text{C}$ y $\sim 230^{\circ}\text{C}$). Químicamente, el cobre presenta una energía de activación menor para su reducción en comparación con el níquel. La formación temprana de núcleos de CuO actúa como centros de disociación de H₂. Los átomos de hidrógeno resultantes migran por la superficie del soporte (mecanismo de spillover) hacia las partículas de NiO, facilitando su reducción a bajas temperaturas en comparación con el comportamiento esperado para un sistema monometálico de Ni. Pese a ello, en este material se cuantificó un consumo de H₂ más bajo. Esto sugiere que, aunque la fase activa es fácil de reducir, la cantidad total de óxidos metálicos accesibles en la superficie de la SBA-15 es limitada en comparación con los sistemas trimetálicos.

La introducción de Hierro y Cobalto genera un cambio morfológico en los termogramas, pasando de picos discretos a una señal ancha y compleja.

El catalizador CuNiFe destaca por presentar la mayor capacidad reductora del estudio. El ensanchamiento del pico hacia los 245°C es evidencia de una interacción electrónica fuerte entre el Cu, Ni y Fe. La reducción del hierro se solapa con la del cobre y níquel, indicando que el hierro no se encuentra como una fase aislada, sino integrado en una estructura polimetálica. Esta alta disponibilidad de sitios metálicos tras la reducción es un factor determinante en su superioridad catalítica.

El catalizador CuNiCo muestra una estabilidad redox notable. El cobalto parece actuar como un espaciador atómico que previene la aglomeración de las partículas de cobre, permitiendo que una fracción mayor de los óxidos metálicos sea reducida y activada a una temperatura moderada ($\sim 240^{\circ}\text{C}$).

Y finalmente para el catalizador CuNiZn, es destacable que la ausencia de circonia en este soporte (detectada por FRX) deja a los metales en contacto directo con la red de sílice.

Los grupos silanol (-Si-OH) de la SBA-15 pueden interactuar fuertemente con las especies de óxido, o incluso formar silicatos de cobre o zinc, los cuales son termodinámicamente mucho más difíciles de reducir que los óxidos soportados sobre ZrO₂. Esta dificultad para alcanzar el estado metálico implica que, bajo las condiciones de operación de la reacción de HDO, el catalizador de zinc tiene una menor densidad de sitios de hidrogenación activos, lo que justifica su baja eficiencia y su tendencia a favorecer rutas de craqueo indeseadas.

4.1.5 Desorción a temperatura programada de amoníaco

La acidez de la superficie catalítica es un parámetro crítico en el valor de derivados de la biomasa. En la HDO de m-cresol, las posiciones ácidas actúan como los sitios responsables de promover la quimisorción del grupo hidroxilo (-OH) y de facilitar la ruptura del enlace C_{aromático}-OH. La técnica de TPD-NH₃ permite cuantificar el total de sitios ácidos y clasificar su afinidad en función de la temperatura de desorción.

El amoníaco (NH₃) se utiliza como molécula sonda debido a su carácter básico y su pequeño diámetro cinético (~2.6 Å), lo que le permite acceder a la mayoría de los sitios ácidos dentro de los poros de la SBA-15.

El NH₃ se adsorbe sobre la superficie del catalizador, vinculándose a sitios ácidos de Brønsted (donadores de protones) y Lewis (receptores de electrones).

Al aumentar la temperatura de manera lineal, la energía térmica vence las fuerzas de atracción entre el NH₃ y el sitio ácido, lo cual indica lo siguiente:

- Picos a bajas temperaturas (100° C - 250° C): Corresponden a sitios ácidos débiles.
- Picos a temperaturas medias (250° C - 400° C): Sitios de fuerza moderada.
- Picos a altas temperaturas (>400° C): Sitios ácidos fuertes.

Resultados cuantitativos de la acidez

De acuerdo con los datos experimentales, la capacidad de adsorción de amoníaco varía significativamente según el promotor metálico incorporado:

Tabla 12. Resultados cuantitativos de la acidez.

Catalizador	NH ₃ Adsorbido (μmol/g)	Intervalo de acidez
CuNiFe	705.43	Muy alta
CuNi	671.07	Alta
CuNiZn	587.62	Moderada
CuNiCo	568.43	Moderada

1. Catalizador CuNiFe (705.43 μmol/g):

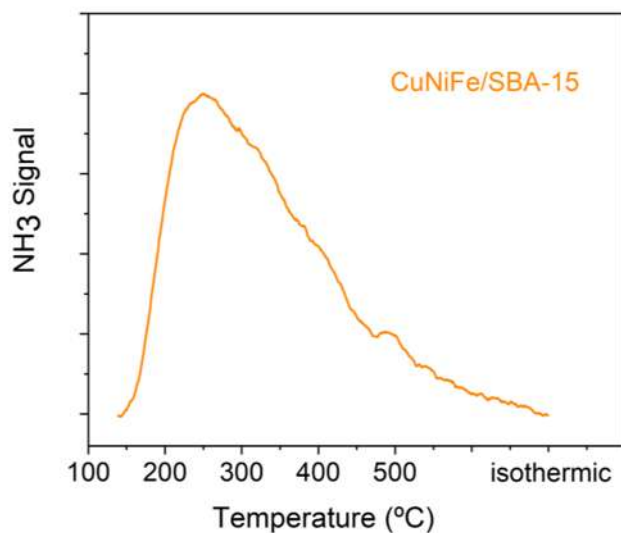


Figura 18. Análisis de los perfiles TPD de NH₃ CuNiFe.

Este sistema presenta la mayor densidad de sitios ácidos.

La incorporación de Hierro (Fe₂O₃) genera un efecto sinérgico con el soporte de ZrO₂. Los cationes Fe³⁺ poseen una alta relación carga/radio, o cual representa un incremento en la concentración de centros ácidos de Lewis.

Esta elevada acidez explica por qué el sistema con hierro es tan eficiente. Permite una "anclaje" más fuerte de la molécula de m-cresol, facilitando la desoxigenación química en conjunto con los sitios de hidrogenación. Presenta mayormente sitios ácidos débiles en aproximadamente (250° C).

2. Catalizador CuNi (671.07 μmol/g):

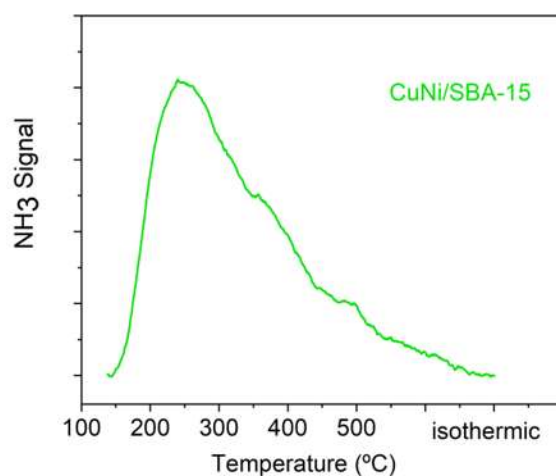


Figura 19 Análisis de los perfiles TPD de NH₃ CuNi.

El sistema bimetálico muestra una acidez amplia. En este caso, la acidez proviene fundamentalmente de la interacción entre la fase de circonia y la sílice de la SBA-15. La formación de enlaces Si-O-Zr genera desequilibrios de carga que crean sitios ácidos de Lewis muy activos. Las señales en 230° C aproximadamente nos indica la presencia de sitios ácidos débiles.

3. Catalizador CuNiZn (587.62 $\mu\text{mol/g}$):

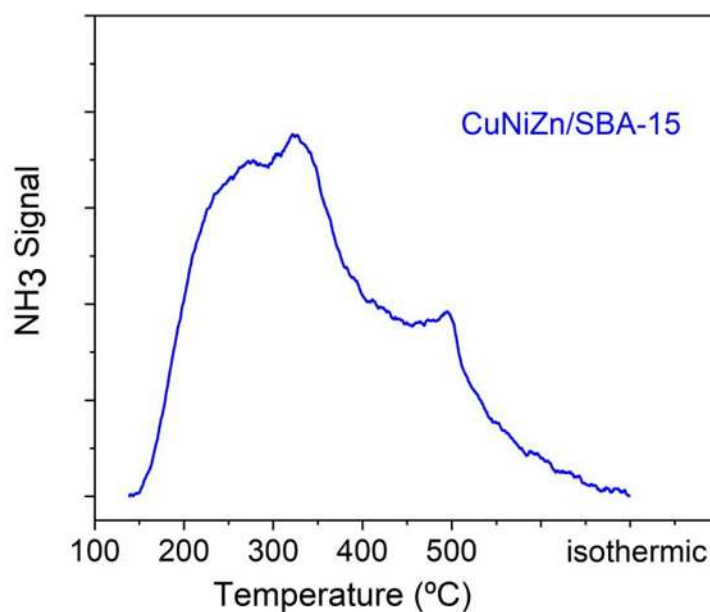


Figure 20. Análisis de los perfiles TPD de NH₃ CuNiZn.

Este catalizador presenta una disminución en la acidez respecto al CuNi y CuNiFe. Esto es totalmente coherente con los análisis químicos previos, al tener solo 0.76% de ZrO₂, el material carece de los centros ácidos que aporta la circonia. La acidez observada se debe

principalmente a los metales (Cu, Ni, Zn) y a la propia sílice, pero no alcanza los niveles de los sistemas ricos en circonio. Esta acidez "moderada-baja" es una de las razones por las cuales el zinc no es efectivo en la eliminación de oxígeno del m-cresol. Este difractograma presenta dos picos dominantes en 330° C y 490° C aproximadamente, los cual es característico de sitios moderados y fuertes respectivamente del tipo Lewis.

4. Catalizador CuNiCo (568.43 $\mu\text{mol/g}$):

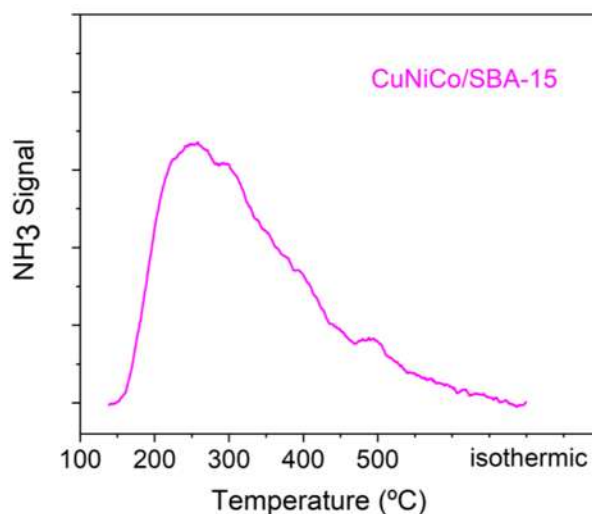


Figura 21. Análisis de los perfiles TPD de NH₃ CuNiCo.

Este catalizador presenta el valor más bajo de la serie. Se sugiere que el Cobalto (CoO) tiende a ocupar o neutralizar ciertos sitios ácidos del soporte durante la síntesis, o bien su configuración electrónica no favorece la formación de centros de Lewis tan fuertes como el Hierro.

Tabla 11

Conversión, Ruta de HDO y Relación W/F.

Catalizador	Conversión (%)	W/F (h)	Ruta HDO (mmol/ $g^{-1}_{cat}min^{-1}$)	Selectividad (%)				
				Meta no	Ciclohexen o + metilciclohexeno	Metil- ciclohexa no	Tolueno	Metil- ciclohexano
Cu-Ni	10.56	0.0087	4.108E-01	2.27	30.49	10.9	52.94	1.87
Cu-Ni-Fe	11.32	0.0179	2.138E-01	2.72	37.12	12.36	44.25	1.44
Cu-Ni-Co	9.66	0.0114	2.855E-01	2.78	37.41	12.34	43.60	2.03
Cu-Ni-Zn	1.04	0.0103	2.963E-02	12.63	44.19	2.91	25.70	14.58

La tabla presenta una comparación importante del rendimiento catalítico de la serie de catalizadores Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO₂ en la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de m-cresol en un reactor de lecho fijo. Estos resultados son significativos para comprender cómo la incorporación de un tercer metal (Fe, Co o Zn) en la formulación de los catalizadores Cu-Ni modula su actividad, la ruta de reacción preferencial y la selectividad hacia productos específicos. El objetivo de este análisis es identificar el papel de cada promotor metálico en la HDO de m-cresol, identificando las rutas de reacción predominantes y sus implicaciones en el diseño de catalizadores más eficientes y selectivos.

4.1.6. Reacción HDO de m-cresol

La conversión de m-cresol es un indicador directo de la actividad catalítica global del sistema. Observamos diferencias significativas entre los catalizadores: **Catalizador Cu-Ni-Fe:** Mostró la mayor conversión de m-cresol (11.32%). Este resultado podría indicar demostrando que la incorporación de Fe optimiza el desempeño del sistema catalítico para

activar el m-cresol o el hidrógeno, facilitando así su transformación. Sin embargo, es importante destacar que este catalizador operó con la mayor relación W/F (0.0179 h). Un W/F más alto implica un mayor tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, lo que en la mayoría de los casos favorece una mayor conversión. Por lo tanto, aunque la conversión es la más alta, no podemos atribuirle únicamente a una mayor actividad intrínseca sin considerar la tasa de conversión HDO.

Catalizador CuNi: tuvo una conversión del 10.56% con la relación W/F más baja (0.0087 h). Esto es una señal anticipada de una actividad potencialmente alta por unidad de masa de catalizador.

Catalizador CuNiCo: Mostró una conversión del 9.66% con una W/F intermedia (0.0114 h). Su rendimiento es ligeramente menor al Cu-Ni y Cu-Ni-Fe, sugiriendo que el **Co**, bajo estas condiciones, no potencia la conversión de manera significativa en comparación con el catalizador bimetálico o el trimetálico con **Fe**.

Catalizador CuNiZn: La conversión del 1.04% es considerablemente baja. Este resultado es importante y evidencia que la adición de zinc es severamente perjudicial para la actividad del catalizador en la HDO de m-cresol. El zinc parece actuar como un potente inhibidor o "veneno catalítico" a las condiciones cinéticas establecidas para el proceso, prácticamente desactivando el sistema Cu-Ni para la conversión del sustrato.

La variación en la relación W/F entre los experimentos es un factor importante. Idealmente, para una comparación directa de la actividad intrínseca, todos los experimentos deberían haberse realizado a la misma W/F. Pero como no fue así debido a los resultados obtenidos en las primeras pruebas, se decidió aumentar independientemente para cada catalizador esta relación, la conversión por sí sola puede ser engañosa. Para realizar un

corrector análisis y para obtener una comprensión más profunda acerca de la eficiencia catalítica, debemos analizar la tasa de HDO a la par.

Análisis de la tasa de conversión de HDO

La tasa de conversión HDO (expresada en mmol/g_cat·min) es una medida más precisa de la actividad intrínseca del catalizador, ya que normaliza la cantidad de producto formado por la masa de catalizador y el tiempo.

Catalizador Cu-Ni: Sorprendentemente, a pesar de no mostrar la mayor conversión absoluta, este catalizador exhibió la mayor tasa de HDO (4.108E-01 mmol/g_cat·min). Dichos resultados cobran especial importancia al sugerir una correlación donde el catalizador bimetalico Cu-Ni posee la mayor eficiencia por unidad de masa. El hecho de que lograra una conversión del 10.56% con la W/F más baja (0.0087 h) refuerza la conclusión de que este sistema binario es intrínsecamente muy activo para la HDO de m-cresol.

Catalizador Cu-Ni-Co (2.855E-01 mmol/g_cat·min) y **Cu-Ni-Fe** (2.138E-01 mmol/g_cat·min): Estos catalizadores mostraron tasas de conversión significativamente más bajas que el Cu-Ni. Esto indica que la adición de Fe o Co, aunque en el caso del Fe condujo a una mayor conversión global (debido a la mayor W/F), en realidad disminuye la actividad intrínseca por gramo de catalizador. Esto podría indicar que el **Fe** y el **Co** pueden estar alterando la superficie activa de Cu-Ni de una manera que reduce la eficiencia de los centros activos, o bien, que no aportan una contribución significativa al desarrollo de fases con mayor actividad catalítica.

Catalizador Cu-Ni-Zn: Su tasa de conversión fue extremadamente baja (2.963E-02 mmol/g_cat·min), demasiado inferior a la de los otros catalizadores activos. Esto confirma su ineficacia para la HDO de m-cresol y nos corrobora la idea de que el zinc es un inhibidor severo.

Estos resultados indican fuertemente que el catalizador Cu-Ni es el más activo intrínsecamente para la HDO de m-cresol y, fundamentalmente, que la ruta de desoxigenación directa (DDO) es la predominante en su superficie. La DDO implica la eliminación directa del grupo hidroxilo (-OH) como agua, sin previa hidrogenación del anillo aromático, dando como resultado productos aromáticos desoxigenados como el tolueno. La alta tasa de conversión de HDO del Cu-Ni y su notable selectividad a tolueno (52.94%) son pruebas convincentes de esta ruta preferencial. Esto sugiere que los sitios activos en el Cu-Ni están particularmente bien adaptados para la activación del enlace C-OH y la adsorción de hidrógeno en una configuración que favorece la desoxigenación directa sobre la hidrogenación del anillo.

Análisis de la selectividad a productos

La selectividad es tan importante como la conversión y la tasa, ya que determina la eficiencia del proceso para producir el compuesto deseado y minimiza la formación de subproductos indeseados. Los patrones de selectividad revelan información interesante sobre las rutas de reacción preferenciales en cada catalizador.

a) Metano (%)

La formación de metano es generalmente indeseable en la HDO, ya que representa una pérdida de carbono valioso y sugiere un craqueo excesivo de la molécula.

Catalizador Cu-Ni-Zn (12.63%): Tiene una muy alta selectividad a metano a pesar de su mínima conversión, es una señal de alarma. Sugiere que el poco m-cresol que logra reaccionar sufre una desoxigenación tan drástica que también promueve el craqueo de la molécula, liberando metano. Esto podría deberse a la existencia de sitios ácidos muy fuertes o a la reactividad no selectiva inducida por el Zn.

Cu-Ni, Cu-Ni-Fe y Cu-Ni-Co: Mantienen una baja selectividad a metano (2.27% - 2.78%), lo cual es una característica deseable. Indica que estos catalizadores favorecen la preservación de la cadena carbonada del m-cresol.

b) Ciclohexeno + Metilciclohexeno (%)

Estos productos son intermediarios de la ruta de hidrogenación del anillo aromático del m-cresol. Su presencia indica que el anillo aromático ha sido parcialmente hidrogenado.

Catalizador Cu-Ni-Zn (44.19%): Este catalizador muestra la mayor selectividad a estos productos, pero nuevamente, con una conversión muy baja. Esto sugiere que, si alguna reacción ocurre, es predominante la hidrogenación del anillo, pero sin una desoxigenación eficiente que lleve a productos finales deseados.

Cu-Ni-Fe (37.12%) y Cu-Ni-Co (37.41%): Ambos catalizadores presentan selectividades significativamente más altas a ciclohexeno/metilciclohexeno en comparación con el **Cu-Ni (30.49%)**. Esto es una clara indicación de que el **Fe** y el **Co** promueven la hidrogenación del anillo aromático del m-cresol. Esta hidrogenación ocurre antes o a la par con la eliminación del oxígeno.

Cu-Ni (30.49%): Presenta la menor selectividad a estos productos entre los catalizadores activos, lo que se relaciona con su alta selectividad a tolueno, reforzando la idea de una ruta DDO preferencial.

c) Metilciclohexano (%)

El metilciclohexano es un producto de hidrodesoxigenación completa vía la ruta de hidrogenación del anillo, donde tanto el grupo hidroxilo como el anillo aromático son hidrogenados.

Cu-Ni-Fe (12.36%) y **Cu-Ni-Co** (12.34%): Estos catalizadores muestran selectividades ligeramente más altas a metilciclohexano que el **Cu-Ni** (10.9%). Esto es consistente con la hidrogenación del anillo observada en el caso anterior para Fe y Co.

Cu-Ni-Zn (2.91%): La baja selectividad a metilciclohexano, a pesar de su relativa alta selectividad a ciclohexenos, sugiere que incluso cuando el anillo se hidrogena, la desoxigenación a metilciclohexano es ineficiente o que los intermedios se craquean.

d) Tolueno (%)

El tolueno es un producto clave del mecanismo de desoxigenación directa (DDO) y es un objetivo deseado en la HDO de compuestos fenólicos, ya que mantiene la aromaticidad.

Catalizador Cu-Ni (52.94%): Este es el resultado más sobresaliente para el Cu-Ni. Su selectividad al tolueno es muy superior a la de los demás catalizadores. Esto confirma que el Cu-Ni favorece predominantemente la ruta de DDO, eliminando el grupo hidroxilo del m-cresol mientras preserva el anillo aromático. Esto es altamente deseable para producir compuestos aromáticos desoxigenados.

Cu-Ni-Fe (44.25%) y **Cu-Ni-Co** (43.60%): Ambos catalizadores exhiben una selectividad al tolueno significativamente menor que el Cu-Ni. Esta disminución en la selectividad al tolueno, combinado con el aumento en la selectividad a ciclohexenos/metilciclohexano, es una fuerte evidencia de que la adición de Fe y Co indica el equilibrio de la reacción hacia la ruta de hidrogenación del anillo (HYD).

Cu-Ni-Zn (25.70%): La baja selectividad al tolueno es lógica, dada la baja actividad general de este catalizador.

e) Metilciclohexanona (%)

La metilciclohexanona es un intermedio particular que puede formarse por hidrogenación del anillo aromático del m-cresol, manteniendo el grupo carbonilo o a través de la hidrogenación parcial del fenol. Su presencia en cantidades significativas no es deseable en una HDO completa, ya que aún contiene oxígeno.

Catalizador Cu-Ni-Zn (14.58%): Este catalizador tiene una selectividad muy alta a metilciclohexanona. Esta constituye uno de los atributos más críticos y complejos del Cu-Ni-Zn. Sugiere que este catalizador es muy eficaz en la hidrogenación del anillo aromático del m-cresol, pero es muy ineficaz en la eliminación posterior del oxígeno del grupo -OH, o que promueve la tautomerización del m-cresol a una metilciclohexadienona seguida de hidrogenación del anillo, dejando el oxígeno en forma de carbonilo. Se continúa comprobando la idea de que el zinc altera fundamentalmente la capacidad del catalizador para desoxigenar.

Los catalizadores (Cu-Ni, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co): Muestran selectividades muy bajas a metilciclohexanona (1.44% - 2.03%), lo cual es ideal, ya que su ausencia indica una eficiente eliminación del oxígeno en las rutas de reacción.

4. Rutas de reacción implicadas y discusión amplificada

Los datos de selectividad permiten distinguir las dos principales rutas en la HDO de m-cresol, y cómo es que cada catalizador las favorece:

Ruta de Desoxigenación Directa (DDO):

Implica la eliminación del grupo hidroxilo (-OH) directamente como agua (H₂O) de la molécula aromática, sin que el anillo haya sido hidrogenado previamente, teniendo como productos clave el tolueno.

El catalizador favorecido es Cu-Ni. La alta selectividad al tolueno es una clara evidencia de que este catalizador es muy eficiente en la activación y ruptura del enlace C-OH, manteniendo la aromaticidad del anillo. Esto podría deberse a la formación de sitios Cu-Ni que tienen una afinidad específica por la adsorción del grupo hidroxilo o por la activación del enlace C-OH, en una configuración que minimiza la interacción del hidrógeno con el anillo aromático.

Ruta de Hidrogenación del Anillo (HYD):

El anillo aromático del m-cresol se hidrogena primero, formando intermediarios saturados o parcialmente saturados, antes de la eliminación del grupo hidroxilo.

Generando productos clave como el ciclohexeno, metilciclohexeno, metilciclohexanona, metilciclohexanol y metilciclohexano.

Los catalizadores favorecidos por esta ruta son Cu-Ni-Fe y Cu-Ni-Co. La caída en la selectividad al tolueno en favor de un aumento en la selectividad hacia ciclohexeno/metilciclohexeno y metilciclohexano en estos catalizadores indican que la adición de Fe y Co desplaza la ruta de reacción hacia la hidrogenación del anillo. Esto sugiere que estos metales, al incorporarse al sistema Cu-Ni, crean o modifican sitios activos que son más eficientes en la activación del anillo aromático para la hidrogenación, o bien, que son menos eficientes en la activación del enlace C-OH en el m-cresol aromático. La formación de aleaciones Cu-Ni-Fe o Cu-Ni-Co o la modificación de la estructura electrónica del Cu-Ni por la presencia de Fe/Co podría ser la causa de este cambio en la selectividad.

El Cu-Ni-Zn no solo es inactivo para la HDO, sino que también promueve rutas indeseadas. Su alta selectividad a metilciclohexanona (14.58%) es particularmente llamativa. Esto sugiere que el Zn promueve fuertemente la hidrogenación del anillo aromático, pero simultáneamente inhibe o es incapaz de llevar a cabo la desoxigenación posterior de los intermediarios. La presencia de metilciclohexanona es un indicio de que el grupo -OH se mantiene o incluso se oxida a un carbonilo después de la hidrogenación del anillo. Esto es un comportamiento perjudicial para la HDO. La alta selectividad a metano también es un problema, indicando reacciones de craqueo o desoxigenación no selectivas.

5. Discusión de resultados

La adición de los metales Fe y Co al catalizador Cu-Ni, altera el equilibrio de las rutas de HDO, favoreciendo la ruta de hidrogenación del anillo (HYD) sobre la desoxigenación directa (DDO). Hay varias razones que explican este comportamiento, una de ellas podría ser por la modificación de los sitios activos para la hidrogenación. Fe y Co son metales de transición con una fuerte capacidad para activar el hidrógeno y catalizar reacciones de hidrogenación.

Es probable que la formación de aleaciones ternarias Cu-Ni-Fe o Cu-Ni-Co modifique tanto la configuración electrónica como la naturaleza química superficial de los catalizadores. Esta nueva configuración de los sitios activos podría tener una mayor afinidad por el anillo aromático del m-cresol, promoviendo su adsorción en una orientación que facilita la hidrogenación. Un efecto sinérgico podría significar que la combinación de estos tres metales genera sitios con una capacidad de hidrogenación superior a la de los efectos individuales de los catalizadores Cu-Ni, Cu-Ni-Fe o Cu-Ni-Co.

Fe y Co, al estar presentes, podrían generar sitios metálicos o centros redox que son particularmente efectivos para la disociación de H₂ y la posterior transferencia de hidrógeno al anillo aromático.

La interacción entre el Cu, Ni, Fe y Co puede alterar la densidad de electrones en la superficie de los metales, afectando la fuerza de adsorción de los grupos funcionales del m-cresol. Si el Fe o el Co aumentan la capacidad del catalizador para donar electrones, esto podría fortalecer la adsorción del anillo aromático y facilitar su hidrogenación.

Aunque los catalizadores son metálicos, la interacción con el soporte SBA-15-ZrO₂ es fundamental. La presencia de Fe o Co podría modular la acidez de los sitios ZrO₂. Por ejemplo, si el Fe o Co promueven la formación de sitios ácidos de Lewis o Brønsted más fuertes o en mayor cantidad, estos sitios podrían catalizar la protonación del anillo aromático o del grupo hidroxilo, facilitando rutas que conducen a la hidrogenación del anillo. Una mayor acidez también puede influir en la estabilidad de los carbocationes intermedios que pueden formarse durante la HDO.

La incorporación de un tercer metal puede modificar la morfología y el tamaño de dominio de las nanopartículas metálicas, además de la organización espacial de los centros activos.

Si la adición de Fe o Co resulta en partículas metálicas más pequeñas o con una mayor proporción de bordes y esquinas, estos sitios pueden ser más activos para la hidrogenación.

Si se presenta un cambio en la geometría de los sitios activos puede modificar la forma en que el m-cresol se adsorbe en la superficie del catalizador, favoreciendo una orientación que expone más fácilmente el anillo aromático a la hidrogenación antes de que el grupo hidroxilo sea eliminado.

Simultáneamente la promoción de la HYD, la adición de Fe y Co podría, de alguna manera, reducir la eficiencia de la ruta DDO en comparación con el catalizador Cu-Ni bimetalico. Esto podría ser porque los sitios de desoxigenación directa intrínsecos del Cu-Ni se ven "diluidos" o alterados por la presencia de Fe o Co, o porque los intermedios formados por HYD son termodinámicamente más estables bajo estas nuevas condiciones.

Debido al descenso en la selectividad hacia el tolueno, en favor de un incremento en la producción de compuestos hidrogenados (ciclohexeno, metilciclohexeno y metilciclohexano), sugiere de manera sólida la existencia de un efecto sinérgico o al menos aditivo que promueva la hidrogenación. Si fuera simplemente aditivo, esperaríamos que los metales solo aportaran su propia capacidad de hidrogenación. Un efecto sinérgico, sin embargo, evidencia que la acción cooperativa de este sistema trimetalico en la estructura del catalizador crea sitios con propiedades de hidrogenación mejoradas, superando las capacidades individuales.

El comportamiento del catalizador Cu-Ni-Zn es el más raro y perjudicial. Se pueden atribuir a diferentes hipótesis que pueden explicar su mal desempeño y la selectividad no deseada:

Formación de fases inactivas o poco activas:

El zinc es conocido por formar aleaciones con el cobre y el níquel. Es probable que la formación de una aleación trimetalica Cu-Ni-Zn cree una fase metálica que sea intrínsecamente inactiva para la HDO de m-cresol. Esta aleación podría tener una estructura electrónica o una morfología superficial que impide la adsorción eficiente del m-cresol o del hidrógeno, o que no es capaz de romper los enlaces C-O.

Otra opción sería la segregación del Zn hacia la superficie de las nanopartículas de Cu-Ni, recubriendo y bloqueando los sitios activos que son responsables de la HDO. El Zn, al ser un metal menos reactivo en HDO, actuaría como una barrera física para los reactivos.

Otra posible causa sería si el Zn no se reduce completamente a su estado metálico bajo las condiciones de pre-tratamiento o reacción, la formación de óxidos de zinc (ZnO) podría ser perjudicial. El ZnO es un semiconductor que puede interferir con las propiedades electrónicas del catalizador metálico, o simplemente actuar como un diluyente inactivo.

Efectos Electrónicos Adversos:

El Zn es un metal del grupo 12 con una configuración d¹⁰. Su interacción electrónica con Cu y Ni podría alterar drásticamente el perfil de la estructura de bandas junto con la densidad de estados electrónicos superficiales de los metales, lo que afectaría la capacidad del catalizador para adsorber y activar los reactivos (m-cresol e H₂). Podría reducir la fuerza de adsorción del m-cresol o inhibir la disociación de H₂.

Envenenamiento de sitios activos:

Es posible que el Zn pueda unirse fuertemente a los sitios activos metálicos de Cu-Ni, impidiendo que el m-cresol o el H₂ se adsorban correctamente. Esto sería un efecto de "envenenamiento catalítico". El Zn podría optar por adsorberse en los sitios que son cruciales para la activación del enlace C-O o la disociación del H₂.

Alteración de la Morfología del Catalizador:

La presencia de Zn durante la síntesis o la reducción podría conducir a un mayor tamaño de partícula de las nano partículas metálicas, lo que reduciría la superficie activa expuesta. También podría alterar la dispersión y homogeneidad espacial de las fases metálicas sobre la matriz del soporte o la estabilidad térmica del catalizador.

La alta formación de metilciclohexanona y metano se debe a diferentes posibles causas:

La alta selectividad a metilciclohexanona sugiere que el catalizador Cu-Ni-Zn es relativamente eficiente en la hidrogenación del anillo aromático, pero muy ineficaz en la posterior eliminación del oxígeno. Es posible que los sitios activos en el Cu-Ni-Zn tengan una alta afinidad por la hidrogenación del anillo, pero no tengan la capacidad para activar el enlace C-OH y desoxigenar el compuesto. Esto podría deberse a una falta de sitios ácidos adecuados o a una configuración electrónica que no favorezca la ruptura del enlace C-O una vez hidrogenado el anillo.

También es posible que el Zn, o la fase que forma, favorezca la tautomerización del m-cresol a una metilciclohexadienona y luego la hidrogenación parcial, o bien, que estabilice fuertemente la metilciclohexanona formada, impidiendo su posterior desoxigenación a metilciclohexano.

La formación de metano es un claro indicador de reacciones de craqueo o hidrogenólisis excesiva y no selectiva. El m-cresol, al ser un compuesto aromático con un grupo metilo, puede ser susceptible a la ruptura del enlace C-C bajo ciertas condiciones. La existencia de Zn, o de alguna fase formada en su presencia, podría generar sitios altamente reactivos que promuevan la ruptura indistinta de enlaces C-C, liberando metano y otros hidrocarburos ligeros.

Si el Zn promueve la formación de sitios ácidos muy fuertes en el soporte, estos podrían catalizar reacciones de craqueo u oligomerización, especialmente a las temperaturas de reacción.

Es posible que los pocos sitios activos de HDO que el Cu-Ni-Zn pudiera tener se desactiven rápidamente por la formación de coque o de subproductos, dejando solo activos los sitios de craqueo.

El rendimiento del catalizador Cu-Ni es importante para el diseño de catalizadores de HDO

El Cu-Ni demuestra ser un sistema bimetalico altamente efectivo para la HDO de m-cresol, particularmente en la por la ruta de desoxigenación directa (DDO) hacia tolueno. Su alta tasa de conversión de HDO y excelente selectividad a tolueno lo posicionan como un catalizador prometedor. Esto indica que la combinación sinérgica de cobre y níquel crea sitios activos que son ideales para la ruptura del enlace C-OH mientras se conserva la aromaticidad. El hecho de que el sistema binario Cu-Ni supere en actividad intrínseca (tasa de HDO) y selectividad a tolueno a los sistemas trimetalicos con Fe, Co o Zn, indica que la adición de un tercer metal no siempre es beneficiosa y en algunos casos puede ser perjudicial. Esto simplifica el diseño del catalizador, enfocándose en la optimización de un sistema binario en lugar de uno más complejo.

Aunque esta investigación compara diferentes combinaciones, se puede adjudicar que no necesariamente se ha encontrado la proporción Cu-Ni más óptima. Futuros estudios podrían indagar sobre un intervalo más amplio de proporciones Cu-Ni para maximizar aún más la tasa de HDO y la selectividad a tolueno. La relación entre Cu y Ni influye en la formación de aleaciones, el tamaño de partícula y la distribución electrónica, lo que a su vez afecta el desempeño catalítico.

También es importante optimizar el método de síntesis para controlar el tamaño de partícula y la dispersión de las nano partículas de Cu-Ni en el soporte SBA-15-ZrO₂ ya que

así se podría mejorar aún más la actividad. Partículas más pequeñas y mejor dispersas suelen ofrecer una mayor área superficial activa.

La interacción entre el Cu-Ni y el soporte SBA-15-ZrO₂ es crucial. Investigaciones adicionales podrían explorar la modificación del soporte para mejorar la estabilidad y el rendimiento del catalizador Cu-Ni.

La desactivación del catalizador por coque es un problema común en la HDO.

Para el Cu-Ni, a pesar de su alta selectividad a tolueno, la formación de coque es inevitable. Una vez comprendida la naturaleza del coque, se pueden desarrollar estrategias para mitigar su formación, como la optimización de la composición del catalizador, la modificación del soporte o la optimización de las condiciones de reacción.

CAPITULO V

5.1 CONCLUSIONES

Tras el análisis integral de las propiedades fisicoquímicas y el consecuente desempeño catalítico del material en la hidrodesoxigenación (HDO) de m-cresol, se concluye que **la hipótesis de investigación se valida de manera selectiva**, demostrando que la naturaleza del promotor es el factor determinante en la optimización de los sitios activos.

La hipótesis de que la incorporación de promotores mejoraría la acidez se confirmó de forma sobresaliente para el sistema Cu-Ni-Fe/SBA-15-ZrO₂. Los resultados de TPD-NH₃ revelaron que el hierro no solo preserva, sino que potencia la acidez total, alcanzando el valor máximo de 705.43 $\mu\text{mol/g}$. Este incremento se atribuye a la formación de sitios de Lewis adicionales por la presencia de especies de Fe³⁺ en constante interacción con la circonia. Por el contrario, la hipótesis se refuta para el sistema con Zinc, donde la incapacidad de integrar la fase de ZrO₂ (0.76% por FRX) derivó en una deficiencia de sitios ácidos, demostrando que la acidez es dependiente de la estabilidad del soporte mixto.

La hipótesis sobre la mejora en la capacidad de transferencia electrónica fue validada mediante los perfiles de TPR-H₂ para los sistemas de **Hierro y Cobalto**.

- El catalizador **CuNiFe** presentó la mayor capacidad de reducción con un consumo de hidrógeno de **3.176 $\mu\text{mol/g}$** , lo que confirma una **sinergia electrónica** efectiva que facilita la formación de una fase metálica densa y activa.
- En el caso del **Zinc**, el desplazamiento de la reducción hacia temperaturas elevadas (290° C) indica una interacción desfavorable que inhibe la transferencia electrónica, incumpliendo con la hipótesis inicial para este metal específico.

Se confirmó que las características optimizadas en el sistema **CuNiFe** favorecen una interacción efectiva con la molécula de m-cresol, logrando la mayor eficiencia en la eliminación de oxígeno. No obstante, la ruta de CuNiFe divergió de lo observado en el sistema bimetálico:

- Mientras que el **CuNi** favorece la **Desoxigenación Directa (DDO)** (mecanismo deseado por economía de hidrógeno), la alta densidad de sitios metálicos y ácidos en el **CuNiFe** orienta la reacción hacia la **Hidrogenación (HYD)**.
- Se concluye que la mayor densidad de sitios ácidos (TPD) y metálicos (TPR) en el sistema con hierro promueve una adsorción tan fuerte que satura el anillo aromático antes de la ruptura del enlace C-O, validando que la mejora en las propiedades fisicoquímicas incrementa la actividad HDO, aunque modifique la selectividad de la ruta.

La hipótesis es **afirmativa para el Hierro y el Cobalto**, siendo el **Hierro (Fe)** el promotor que mejor optimiza la bifuncionalidad del catalizador. El sistema **Cu-Ni-Fe/SBA-15-ZrO₂** se consolida como el material que mejor cumple con los requisitos de densidad ácida y capacidad redox para la eliminación efectiva de oxígeno en compuestos fenólicos, representando un avance significativo en el diseño de catalizadores trimetálicos para biorrefinería.

REFERENCIAS

- A. Daudin, T. Chapus, Prepr. Pap. – Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. 54 (2) (2009) 122.
- A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” Applied Catalysis A; General 328 (2007) 99-108.
- A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” Applied Catalysis A; General 328 (2007) 99-108.
- A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” Applied Catalysis A; General 328 (2007) 99-108.
- A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, “Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysis: influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity” Applied Catalysis A; General 328 (2007) 99-108.
- A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, Energy Fuels 23 (2009) 1007.
- B. Caloch, M.S. Rana, J. Ancheyta, Catalysis Today 98 (2004) 91-98.
- B. Scheffer, P. Molhoek and J. A. Moulijn, Applied Catalysis Vol. 76(1982) 241.

B. Scheffer, P. Molhoek and J. A. Moulijn, *Applied Catalysis* Vol. 76(1982) 241.

Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... & Sheppard, E. W. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843.

C. J. Brinker, G. W. Scherer, “The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic: New York (1990).

C. J. Brinker, G. W. Scherer, “The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic: New York (1990).

CHEN, C.; CHEN, G.; YANG, F.; WANG, H.; HAN, J.; GE, Q.; ZHU, X.; Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts. *Chemical Engineering Science*. 135, 145-154, 2015.

Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2007.

D. Solis, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catalysis Today* 98 (2004) 99- 108.

D.C. McCulloch, ed. B.E. Leach (Academic Press, New York) Vol. 1 (1983).

Davis, J. R. (2000). *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM International.

De Souza, P. M., Nie, L., Borges, L. E. P., Noronha, F. B., & Resasco, D. E. (2014). Role of oxophilic supports in the selective hydrodeoxygenation of m-cresol on Pd catalysts. **Catalysis Letters**, 144(10), 2005–2011. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1337-y>

Donnis, R.G. Egeberg, P. Blom, K.G. Knudsen, *Top. Catal.* 52 (2009) 229.

E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147.

FOSTER, A.; DO, P. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol. *Top Catalysis*. 55, 118- 128, 2012.

Francisco, L. R. (2023). *Estudo da desativação de catalisadores na reação de HDO de moléculas modelo* [Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil].

Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catal. Today* 1999, 52, 381–495

G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007).B.

Green, D.W. and Perry, R.H. (2008) *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 8th Edition, McGraw-Hill, New York, Chapter 9: Process Economics.

Green, D.W. and Perry, R.H. (2008) *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 8th Edition, McGraw-Hill, New York, Chapter 9: Process Economics.

Hernández-Hipólito, P., et al. (2016). Soportes SBA-15 modificados con Ti y Zr por injertado químico para aplicaciones catalíticas. <https://www.redalyc.org/pdf/620/62050302.pdf>.

J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca, *Journal of catalysis* 184 (1999) 59-67.

M. Stocker, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9200.

Moberg, D. R.; Thibodeau, T. J.; Amar, F. G.; Frederick, B. G. J. *Phys. Chem. C*

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.

Ochoa, E. (2019). *Desarrollo de sistemas catalíticos mesoporosos nanoestructurados*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Recuperado de <https://digital.csic.es>.

Peter M. Mortensen, Jan-Dierk Grunwaldt, Peter A. Jensen, and Anker D. Jensen*; Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. Department of Chemical and Biochemical Engineering, 229, DK-2800. Lyngby, Denmark Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry, D- 79131 Karlsruhe, Germany. July 1, 2013.

R. Maya. Yescas. Ingeniería de Reactores Químicos, Edición 2008

R.N. Colville, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1537-1565.

Rodríguez Aguado, E. (2019). Catalizadores nanoestructurados con aplicaciones en hidredesoxigenación de fenol y dibenzofurano. *Tesis Doctoral, Universidad de Málaga*. https://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/10630/17382/1/TD_RODRIGUEZ_AGUADO_Elena.pdf

Rosas, E. A., et al. (2018). Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de ZrO₂/SBA-15. https://rinacional.tecnm.mx/bitstream/TecNM/3226/1/D05070402_donacion_tesis_bib.pdf.

S. Echeandia, P.L. Ariasa, V.L. Barrioa, B. Pawelec, J.L.G. Fierrob “Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors”.

School of Engineering (UPV/EHU), Chemical and Environmental, Engineering Department, c/Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, Spain. 2010.

S.J. Torrisi, M.P. Gunter, Criterion Catalyst and Technologies CRI438 (2004).

S.L. Soled, M. Sabato, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K.L. Riley, US patent 6,299,760 B1 (2001).

Sara Boullosa-Eiras, Rune Lødeng, Hakon Bergem, Michael Stocker, Lenka Hannevold, Edd A. Blekkan; Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts. Department of Chemical Engineering, SINTEF Materials & Chemistry, Department of Kinetics and Catalysis, N-7465 Trondheim, Norway; 2013.

Serrano, D. P., Escola, J. M., & Pizarro, P. (2013). Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 4004-4035.

SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, 2066 SeobuRo, Jangan-Gu, Suwon, Gyeong Gi-Do, 16419, Republic of Korea.

Soizic Brillouet, Elena Baltag, Sylvette Brunet, Frédéric Richard, “Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts”. Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France, 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Soizic Brillouet, Elena Baltag, Sylvette Brunet, Frédéric Richard, “Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts”. Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France, 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Soizic Brillouet, Elena Baltag, Sylvette Brunet, Frédéric Richard, “Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts”. Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4, rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France, 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Sosa, A., & González, M. (2022). Nuevas fronteras en catálisis. *Asociación Mexicana de Catálisis (ACAT)*.

https://www.acat.org.mx/docs/2022_NUEVAS%20FRONTERAS%20EN%20CAT%C3%81LISIS_978-607-535-283-1-1.pdf.

Stakheev, A. Y.; Kustov, L. M. *Appl. Catal.*, A 1999, 188, 3–35.

T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *Catalysis Today* 43 (1998) 135-146.

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. E. (2015). Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of m-cresol over

- platinum and ruthenium catalysts. **ACS Catalysis**, 5(10), 6271–6283.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00765>
- Tsunekawa, S., et al. (2000). Structural and electronic characterization of ZrO₂ nanoparticles.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540800000877>.
- Vargas, A.; Bürgi, T.; Baiker, A. J. *Catal.* 2004, 222, 439–449.
- Vargas, A.; Reimann, S.; Diezi, S.; Mallat, T.; Baiker, A. J. *Mol. Catal.* 2008, 282, 1–8.
- Yakovlev, V. A.; Khromova, S. A.; Sherstyuk, O. V.; Dundich, V.O.; Ermakov, D. Y.; Novopashina, V. M.; Lebedev, M. Y.; Bulavchenko, O.; Parmon, V. N. *Catal. Today* 2009, 144, 362–366.
- Yiu, H. H. P., Wright, P. A., & Botting, N. P. (2001). Enzyme immobilization using SBA-15 mesoporous molecular sieves with functionalized surfaces. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 15(1-2), 81-92.
- Zhang, X., Luo, Z., Wang, Z., & Yan, Y. (2022). Targeted conversion of model phenolics in pyrolysis bio-oils to arenes via hydrodeoxygenation over MoO_x/BaO/SBA-15 catalyst. *Green Chemistry*, 24(8), 3456-3469. <https://www.researchgate.net/publication/359044529>
- Zhou, C., Wang, Z., Liu, H., & Zhang, W. (2023). SBA-15 supported Ni-Cu catalysts for hydrodeoxygenation of m-cresol to toluene. *Journal of Catalysis*, 413, 45-54.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/39004606/> Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2006). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons.

- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press.
- Burkholder, J. M., Raston, C. L., & Teubner, J. S. (2018). Catalysis: Science and technology. Wiley.
- Chang, J. H., Kim, K. H., & Kim, C. (2007). Synthesis and characterization of CuO nanoparticles using copper acetate as a precursor. Journal of the Ceramic Society of Japan, 115(1348), 856-859.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). Elements of X-ray diffraction (3rd ed.). Prentice Hall.
- Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley & Sons.
- JCPDS card for Cu (Número de tarjeta JCPDS específico para Cobre, por ejemplo, 04-0836). JCPDS card for CuO (Número de tarjeta JCPDS específico para Óxido de Cobre, por ejemplo, 48-1548).
- King, H. W. (1966). Quantitative measurements of the lattice parameter and density of metals and alloys. Advances in X-ray analysis, 9, 324-342.
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Massalski, T. B. (Ed.). (1990). Binary alloy phase diagrams (2nd ed.). ASM International.

Pérez-Camacho, O., Ocampo-Pérez, R., & Leyva-Ramos, R. (2019). Adsorption of copper(II) and nickel(II) from aqueous solution by modified chitosan beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102796.

Sinfelt, J. H. (1983). Bimetallic catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 87(13), 2279-2287.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis* (7th ed.). Cengage Learning.

Wagner, C., & Schlautdt, M. (1968). Lattice parameters of some solid solutions.

Smith, J. A., Lee, S. H., & Chen, Y. (2020). XRD analysis of copper oxide phases in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 340, 123-130.

Jones, R. S., & Williams, M. P. (2019). *Fundamentals of X-ray Diffraction*. Wiley.

Miller, D. K., & Davis, J. C. (2021). *Catalysis by Bimetallic and Multimetallic Nanoparticles*. Royal Society of Chemistry.

Peterson, C. J., Green, A. L., & White, K. M. (2018). Influence of reduction conditions on copper-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 365, 1-10.

Johnson, A. R., & Brown, S. T. (2017). *Surface Chemistry of Catalysts*. Elsevier.

Davies, P. L., & Evans, G. R. (2022). *Advanced Characterization Techniques for Nanomaterials*. Springer.

Prentice Hall. Habib, A., Al-Amer, A. M., El-Sayed, M. E., & Fakeeha, A. (2017). Synthesis and characterization of Cu-Ni bimetallic catalysts for hydrogen production from methanol decomposition.

Chen, Y., Li, S., Wang, H., Lu, Y., Liu, P., & Ma, L. (2018). Cu-based catalysts for syngas conversion: A review. *Catalysis Today*, 303, 3-17. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001).

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). (n.d.). Powder Diffraction File (PDF).

Karla Chavolla Salomón

DESARROLLO DE CATALIZADORES Cu-Ni-MSBA-15-ZrO₂ (M=Zn, Fe, Co) Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE H₂O ...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:601953213

Fecha de entrega

22 jun 2026, 12:19 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

22 jun 2026, 12:24 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

DESARROLLO DE CATALIZADORES Cu-Ni-MSBA-15-ZrO₂ (M=Zn, Fe, Co) Y SU APLICACIÓN EN LA RE....pdf

Tamaño del archivo

2.5 MB

136 páginas

27.159 palabras

154.492 caracteres

7% 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

- 7%  Fuentes de Internet
- 4%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

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.

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	Posgrado de Ingeniería Química, Maestría en Ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	DESARROLLO DE CATALIZADORES Cu-Ni-M*/SBA-15-ZrO ₂ (M*=Zn, Fe, Co) Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HDO M-CRESOL	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Karla Chavolla Salomón	1804974g@umich.mx
Director	Rafael Huirache Acuña	rafael.huirache@umich.mx
Codirector		
Coordinador del programa	Agustín Jaime Castro Montoya	mae.cs.ingenieria.quimica@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	Si	Se utilizó la herramienta para estructurar y transformar las bitácoras y notas técnicas operativas de laboratorio en texto científico continua. Ayudó a unificar los tiempos verbales.
Traducción al español	Si	Se realizó una estancia de investigación en Brasil, por lo tanto se usaron datos científicos en portugués que por medio de inteligencia artificial se tradujeron.
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	Si	Se empleó para la revisión final del manuscrito con el objetivo de detectar errores gramaticales, ajustar la puntuación y asegurar que los formatos de las unidades de medida se cumplieran estrictamente
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Karla Chavolla Salomón
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán. 3 de junio de 2026