



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

**HIDRODESOXIGENACIÓN DE VANILLIN PARA PRODUCIR
BIOCOMBUSTIBLES UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/SBA-15
MODIFICADOS CON Ga**

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

ING. ROMEO HERNÁNDEZ MORALES

DIRECTORES:

DR. JOSÉ GUADALUPE PACHECO SOSA (UJAT- DACB)
DR. JOSÉ ESCOBAR AGUILAR (IMP -CDMX)

CUNDUACÁN, TABASCO, OCTUBRE DE 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

23 de septiembre de 2019

Ing. Romeo Hernández Morales
Pasante de la Maestría en Ciencias
en Química Aplicada
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Hidrodesoxigenación del vainillin para producir biocombustibles utilizando catalizadores de Pt/SBA-15 modificado con galio"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestría en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'MAVR/emt

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx
www.ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

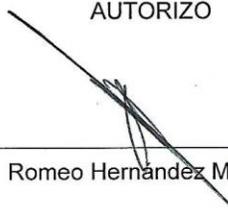
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "HIDRODESOXIGENACIÓN DE VANILLIN PARA PRODUCIR BIOCOMBUSTIBLES UTILIZANDO CATALIZADORES DE Pt/SBA-15 MODIFICADOS CON Ga", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica en la cual la universidad tenga relaciones institucionales.

Por lo antes mencionado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso o manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 09 días del mes de octubre del año 2019.

AUTORIZO


Romeo Hernández Morales

Dedicatoria

El presente trabajo de investigación está dedicado principalmente a Dios, por bendecirme con la vida y la salud y porque el da la capacidad y la fuerza para desarrollar todos nuestros sueños y anhelos más deseados.

A mi esposa y compañera en este viaje; por su amor, apoyo, entrega y sacrificio en estos dos años de estudio. Gracias a ti se ha logrado llegar hasta la meta y convertirnos en lo que somos. Te amo.

A mis padres, que son los pilares más importantes en mi vida, Sr. Romeo Hernández y la Sra. Noemí Morales; por dedicar su vida a darme siempre lo mejor, por inculcarme valores y principios que debe tener un ser humano. Por ofrecerme su amor incondicional en todos mis sueños y anhelos, los amo.

A mis hermanas, amigas de toda la vida, Diana y Vianey, por apoyarme moralmente y ofrecerme siempre su ayuda para lograr mis sueños, las amo.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis, el Dr. José G. Pacheco Sosa por compartir sus conocimientos y su dedicación hacia el desarrollo de este proyecto de investigación, por los consejos recibidos de su parte para ser un mejor ser humano, así como por brindarme su amistad y compañerismo.

A mi asesor externo, el Dr. José Escobar Aguilar, por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en el IMP, por dedicar tiempo y esfuerzo en este proyecto. Su conocimiento y su gran trayectoria han permitido que logre terminar mis estudios con éxito.

A la Dra. María A. Lunagomez, por brindarme su apoyo y conocimientos para el avance de este trabajo de investigación.

A la maestra Anabel González por su apoyo técnico en las micrográficas SEM y en el análisis FT-IR.

A los docentes de la DACB, por compartir sus conocimientos a lo largo de la preparación de nuestra profesión y por su valioso aporte para esta investigación.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), por ser parte de mi formación profesional y personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Secretaría de Energía (SENER) por la beca otorgada con número 63949, indispensable para el desarrollo de este trabajo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado.

Albert Szent-Györgyi

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
RESUMEN.....	VI
I. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. GENERALIDADES.....	3
1.1 Panorama energético actual.....	3
1.2 Biomasa	5
1.2.1 Procesos de conversión de la biomasa	8
1.3 Propiedades de bio-aceite de pirólisis y su uso como biocombustible	11
1.4 Hidrodesoxigenación.....	12
1.4.1 Hidrodesoxigenación del bio-aceite.....	14
1.5 Catalizadores.....	15
1.5.1 Catalizadores para reacciones de HDO	17
1.6 Materiales mesoporosos SBA-15.....	22
1.6.1 Mecanismo de formación de la estructura del SBA-15 por ruta ácida.....	24
1.6.2 Materiales mesoporos SBA-15-Ga.....	25
1.7 Hipótesis.....	27
1.8 Objetivos	27
1.8.1 Objetivo general.....	27
1.8.2 Objetivos específicos	27
CAPITULO II. METODOLOGÍA.....	29
2.1 Síntesis de soportes.....	29
2.2 Síntesis de catalizadores.....	30
2.3 Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores	31
2.3.1 Fisisorción de nitrógeno	32
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	33
2.3.3. Análisis de espectroscopia vibracional FT-IR	34
2.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	35
2.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	36
2.4 Evaluación catalítica.....	37
2.4.1 Activación de los catalizadores	37

2.4.2 Reacción HDO de vanillin	38
2.4.3 Análisis de productos de reacción	39
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	41
3.1.1 Propiedades texturales de soportes	41
3.1.2 Propiedades texturales de catalizadores.....	44
3.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para soportes.....	45
3.1.4 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para catalizadores	47
3.2 Difracción de rayos X (DRX)	51
3.2.1 DRX de los soportes	51
3.2.2 DRX de los catalizadores	52
3.3 Análisis de espectroscopia vibracional FT-IR	57
3.3.1 FT-IR de soportes.....	57
3.3.2 FT-IR de catalizadores	58
3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	59
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido de los soportes.....	59
3.4.2 Microscopia electrónica de barrido de los catalizadores.....	61
3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	65
3.5.1 Microscopía electrónica de transmisión de soportes.....	65
3.5.2 Microscopía electrónica de transmisión de catalizadores.....	66
3.6 Evaluación catalítica.....	71
3.6.1 Conversión de catalizadores	71
3.6.2 Selectividad de catalizadores	74
II. CONCLUSIONES	77
III. REFERENCIAS.....	79
Anexo A: Cálculos para determinar la cantidad de precursor de galio requerido en la síntesis de los soportes modificados.....	88
Anexo B: Cálculos estequiométricos para determinar la cantidad de masa requerida de H ₂ PtCl ₆ en los soportes	89
Anexo C: Cálculos de porcentaje (%) de HDO de vanillin	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Producción de petróleo en México desde 2007 hasta 2017	3
Figura 1.2: Producción de energías renovables en México desde 2007 hasta 2017	4
Figura 1.3: Porcentajes de producción de energías renovables en el año 2017 en México	5
Figura 1.4: Reacciones secundarias generadas en procesos de HDO	14
Figura 1.5: Estructuras para cada etapa en la síntesis del SBA-15	24
Figura 2.1: Estructura química del Pluronic P123.....	30
Figura 2.2: Estructura química del TEOS	30
Figura 2.3: Estructura química de la molécula de Vanillin	37
Figura 2.4: Sistema continuo de reducción de catalizadores	38
Figura 2.5: Reactor por lotes (tipo parr) utilizado para la reacción HDO de vanillin	39
Figura 3.1: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los soportes SBA-15, Ga(3)-SBA-15, Ga(5)-SBA-15 y Ga(10)-SBA-15	46
Figura 3.2: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/SBA-15.....	48
Figura 3.3: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(3)-SBA-15	49
Figura 3.4: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(5)-SBA-15	50
Figura 3.5: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(10)-SBA-15	50
Figura 3.6: Difractogramas de los soportes sintetizados	51
Figura 3.7: Difractogramas de los catalizadores de Pt/SBA-15.....	52
Figura 3.8: Difractogramas de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con a) Ga(3), b) Ga(5) y c) Ga(10).....	54
Figura 3.9: Espectro FT-IR de los soportes SBA-15 y Ga-SBA-15	57
Figura 3.10: Espectro FT-IR de a) Catalizadores de Pt/SBA-15 y b) catalizadores de Pt(1.5)/Ga-SBA-15	58
Figura 3.11: Morfología correspondiente a las partículas del soporte SBA-15	59
Figura 3.12: Morfología correspondiente a las partículas del soporte Ga(10)-SBA-15.....	59
Figura 3.13: Micrografías de los catalizadores obtenidos a) Pt(0.5)/SBA-15, b) Pt(1)/SBA-15 y c) Pt(1.5)/SBA-15	62
Figura 3.14: Micrografías de los catalizadores obtenidos. a) Pt (1.5)/Ga(3)-SBA-15 , b) Pt 1.5/Ga(5)-SBA-15 y c) Pt 1.5/Ga(10)-SBA-15	63
Figura 3.15: Micrografías TEM del soporte SBA-15 puro a) 500 nm y b) 200nm.....	65
Figura 3.16: Micrografías del soporte Ga(10)-SBA-15 a) 1000 nm, b) 500nm, c) y d) 200 nm.....	66

Figura 3.17: Micrografías TEM del catalizador Pt(1.5)/SBA-15	67
Figura 3.18: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1)/Ga(5)-SBA-15.....	68
Figura 3.19: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1)/Ga(10)-SBA-15.....	69
Figura 3.20: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15.....	70
Figura 3.21: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15.....	70
Figura 3.22: Rutas de reacción para la HDO de vanillin con catalizadores de Pt/Ga-SBA-15.....	71
Figura 3.23: Perfil de conversión de vanillin con catalizadores de Pt/SBA-15	72
Figura 3.24: Perfil de conversión de vanillin con catalizadores de Pt/Ga-SBA-15	73

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Comparación de las propiedades del bio-aceite contra el petróleo crudo.....	12
Tabla 1.2: Catalizadores utilizados en reacciones de HDO	20
Tabla 1.3: HDO de vanillin reportado en la literatura.....	21
Tabla 2.1: Descripción de los soportes y catalizadores	31
Tabla 2.2: Condiciones de operación para HDO de vanillin.....	38
Tabla 2.3: Condiciones de operación para el análisis de productos de reacción	40
Tabla 3.1: Propiedades texturales de los soportes sintetizados	42
Tabla 3.2: Propiedades texturales de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15.....	44
Tabla 3.3: Propiedades texturales de los catalizadores de Pt soportados en Ga-SBA-15.....	45
Tabla 3.4: Tamaño de partícula de los catalizadores de Pt sintetizados	55
Tabla 3.5: Análisis EDS del soporte puro SBA-15	60
Tabla 3.6: Análisis EDS de los soportes Ga-SBA-15.....	61
Tabla 3.7: Análisis EDS de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15	62
Tabla 3.8: Análisis EDS de los catalizadores de Pt/Ga-SBA-15.....	64
Tabla 3.9: Análisis de productos de reacción de catalizadores Pt/SBA-15 a 4 horas de reacción..	81
Tabla 3.10: Análisis de productos de reacción de catalizadores Pt/Ga-SBA-15 a 4 horas de reacción.....	76
Tabla C1: Áreas cromatográficas de productos y reactivos a 4 horas de reacción HDO vanillin	90

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de Pt (0.5, 1 y 1.5% en peso) por el método de impregnación a humedad incipiente utilizando como soporte catalítico la estructura mesoporosa SBA-15 y SBA-15 modificado con Ga (3, 5 y 10 en peso). Se utilizó nitrato de galio para incorporar Ga directamente durante la síntesis de la red silícea mesoporosa. Los materiales se caracterizaron por fisisorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopia vibracional FT-IR, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. De acuerdo a los resultados obtenidos el SBA-15 presentó áreas superficiales mayores a 800 m²/g y que disminuyó por la incorporación de Ga en materiales binarios. Parecía que el galio tetraédrico estaba bien incorporado en las paredes de sílice mesoporosas. La dispersión de Pt disminuyó ligeramente (en cuanto a SBA-15) al aumentar la concentración de Ga en el soporte puro. El tamaño máximo de poro correspondiente cambió a diámetros más pequeños (en cuanto a los soportes no impregnados) después de la carga de platino, lo que sugiere cristales de este metal dentro de los poros del SBA-15 así como para los modificados con Ga. Se observaron grandes cristales cúbicos de platino sobre todos los materiales preparados, probablemente debido a la sinterización (durante la calcinación a 500 ° C) de partículas metálicas que interactúan débilmente con la superficie de los portadores. Después de la calcinación de materiales (500 ° C bajo aire estático) se evidenció platino metálico (por DRX) señalando la reducción de metales nobles durante la descomposición de restos orgánicos del alcóxido de Si utilizado durante la síntesis de los soportes cuya presencia se determinó por FTIR.

Los catalizadores obtenidos fueron evaluados a partir de reacciones de HDO de vanillin. No todos los catalizadores fueron activos en la reacción mencionada lo cual se atribuye a factores como el tamaño de partículas de Pt, las condiciones de reacción y la influencia del Ga en el soporte.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente la manera de producir energía en el mundo entero se encuentra en etapas de cambios. Tradicionalmente la forma de obtener energía primaria es a través de los recursos fósiles subterráneos, sin embargo, este mismo recurso se ve amenazado por su agotamiento y por los problemas ambientales que conlleva. Es por eso que investigadores de todo el mundo se están enfocando hacia flujos de energía por encima del suelo, es decir, fuentes de energías renovables como la solar, eólica, biomasa, entre otras más para satisfacer la demanda mundial de energía [1].

De todos los tipos de energías renovables que existen la biomasa es la que mayor impacto ha presentado en los últimos años. La biomasa se ha convertido en una fuente de energía alternativa y limpia para la producción de biocombustibles líquidos, además de ser accesible en diferentes medios geográficos. El desarrollo y la utilización de la energía procedente de la biomasa puede ayudar a cambiar las formas de producción y consumo de energía y establecer un sistema energético sostenible que pueda promover efectivamente el desarrollo de la economía y fortalecer la protección del medio ambiente. Sin embargo, para poder utilizar la biomasa como biocombustible líquido es necesario llevar a cabo procesos de transformación química [2].

La pirolisis es el método tradicional que se utiliza para procesar la biomasa, no obstante, el bio-aceite, que es el producto obtenido de este proceso contiene altos contenidos de oxígeno (> 40%) y agua (1-30 %) lo que provoca que este mismo sea inestable térmica y químicamente, además el bio-aceite presenta alta viscosidad, inmiscibilidad con hidrocarburos, corrosividad y tendencia a polimerizarse, lo cual lo hace inservible para su uso como combustible en el sector transporte [3].

La hidrodeshidrogenación (HDO) es el proceso más eficiente para la eliminación de oxígeno presente en el bio-aceite. Este proceso funciona a condiciones altas de presión, a moderadas temperaturas (250-500 °C) y en presencia de catalizadores metálicos. El éxito para eliminar el oxígeno del bio-aceite por medio de reacciones HDO depende principalmente en el diseño de los catalizadores metálicos. Se han realizado diversos programas experimentales para encontrar el catalizador adecuado para este proceso y se han evaluado diversas moléculas representativas

del bio-aceite como el guayacol, furfural, fenol, vanillin, cresol, entre otras más, para poder estudiar los mecanismos de reacción y su cinética química [4].

Dentro de la infinidad de catalizadores que se han probado en reacciones de HDO, Los catalizadores de Pt han demostrado alta capacidad de hidrogenación y afinidad hacia la desoxigenación. Sin embargo, el alto precio de los metales nobles no puede ser olvidado y para reducir el costo del catalizador se recomienda la sustitución parcial por nuevas fases activas. La adición de un segundo metal ha sido la forma tradicional de reducir el costo del metal noble en la carga de la formulación del catalizador [5]. Se han estudiado diversos metales comunes de bajo costo para reacciones de HDO. El Ga ha demostrado que efectivamente mejora la estabilidad y la actividad del catalizador, conjuntamente las propiedades texturales pueden incrementar sin modificar su estructura química y puede mejorar la dispersión del Pt [6].

Además de la fase activa, los catalizadores para HDO requieren de soportes catalíticos que permitan distribuir lo máximo posible las partículas metálicas en todo el material, así como también que logren evitar la desactivación del catalizador por formación de coque. Entre todos los soportes, el SBA-15 se ha destacado por sus excelentes propiedades fisicoquímicas, ya que, a diferencia de otros soportes, su síntesis es mucho más fácil en grandes cantidades con un alto rendimiento constante. Además, su estructura permite mejorar considerablemente la dispersión de partículas metálicas en el soporte. Entre otras ventajas destaca por tener superficies del orden de 600 a 1000 m²/g, estructura con poros hexagonales interconectados, así como la posibilidad de funcionalización mediante la incorporación de metales [5].

Bajo esta premisa en mente, este trabajo de investigación tiene como objetivo diseñar catalizadores de platino soportados en SBA-15 y modificados con Ga que puedan ser utilizados en procesos de Hidrodesoxigenación (HDO) de vanillin para la obtención de biocombustibles líquidos que sean amigables con el medio ambiente en comparación a los combustibles fósiles.

CAPITULO I. GENERALIDADES

1.1 Panorama energético actual

La energía es el motor que mueve al mundo. Es necesaria para mantener el desarrollo económico y el bienestar de la sociedad. Con el rápido crecimiento de la población y el avance de la tecnología, el consumo de energía aumenta significativamente cada año. El petróleo ha logrado satisfacer la demanda energética por mucho tiempo, después de la revolución industrial hasta nuestros días. Sin embargo, este mismo recurso se ve amenazado por su posible agotamiento. Parece ser que actualmente la alta demanda de energía a partir de los combustibles fósiles no va en armonía con su producción. En 2017 la demanda mundial de energía creció 2.2 %, valor que está por encima del promedio de los últimos 10 años que fue de 1.7 %. Específicamente, la demanda de petróleo creció un 1.8%, mientras que el crecimiento de su producción estuvo por debajo del promedio por segundo año consecutivo. Tan solo en México la producción de energía a partir del petróleo disminuyó de 6,923.38 PJ a 4,354.89 PJ en un intervalo de tiempo de 10 años, tal y como se muestra en la Figura 1.1 [7-9].

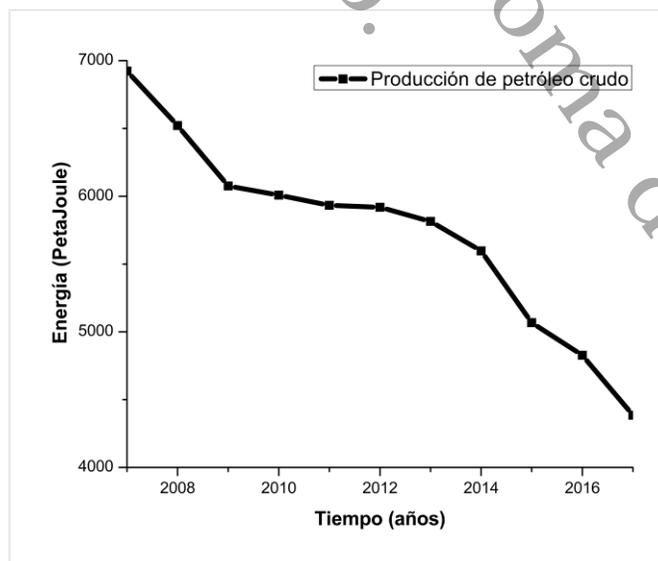


Figura 1.1: Producción de petróleo crudo en México desde 2007 hasta 2017.

Además de la tendencia negativa que experimenta la producción de energía a partir del petróleo, hay que sumar los problemas de contaminación del aire, suelo y agua que generan, el aumento de la temperatura y el cambio climático. Es por eso que actualmente las proyecciones en materia energéticas están orientadas hacia los tipos de energías renovables para reducir las emisiones de carbono y evitar aumentos de temperatura promedio de 2 °C por año [10]. Las energías renovables permitirán al mundo entero evitar la dependencia total hacia los combustibles fósiles, además se presume que es una fuente de energía respetuosa con el medio ambiente y en teoría su fuente es inagotable, ya que proviene de la energía del sol y tiene la capacidad de regenerarse naturalmente. Es por eso que actualmente las energías renovables se han convertido en la cuarta fuente de energía en el mundo, después del carbón, petróleo y gas natural y proporcionan aproximadamente el 14 % de la energía primaria del mundo [7,11]. En México las energías renovables igual presentan un panorama positivo respecto a los combustibles fósiles, ya que desde el 2007 hasta el 2017 reveló un crecimiento de 633.34 a 665.16 PJ, tal y como se puede apreciar en la Figura 1.2 [9].

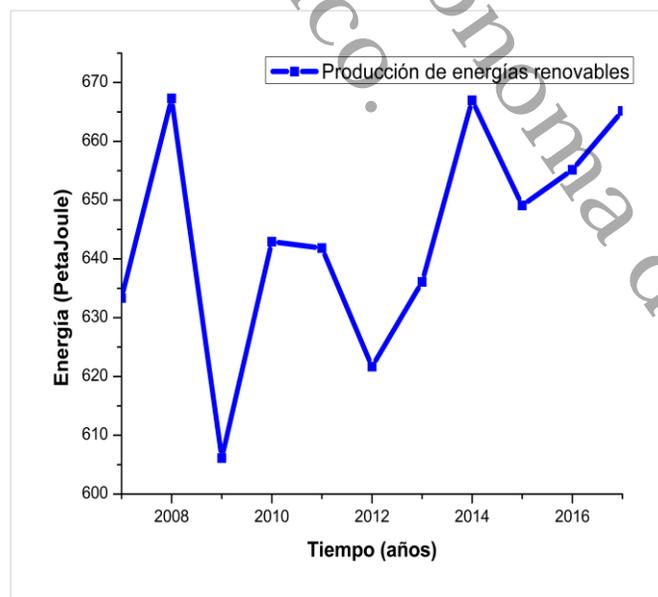


Figura 1.2: Producción de energías renovables en México desde 2007 hasta 2017.

Dentro de todos los tipos de energías renovables que existen la biomasa ha tenido alto impacto en el mundo entero. La biomasa, una materia orgánica renovable, se puede usar no solo para producir calor y electricidad, sino también combustibles como el biodiesel o el biogás, dependiendo de la tecnología de conversión que se aplique (por ejemplo, combustión, gasificación, digestión anaeróbica o pirolisis) [12]. En términos de producción la biomasa ha experimentado crecimientos considerablemente. Al menos en México, dentro de todas las fuentes de energía renovable que existen, la biomasa es la que mayor producción ha tenido en dicho país en los últimos años. Por ejemplo, tan solo en el año 2017 se obtuvo 665.16 PJ de energía obtenida por fuentes renovables de las cuales 367.18 PJ corresponde a energía obtenida por biomasa, por lo que más del 50 % de producción de energías renovables corresponden a biomasa en el año mencionado (ver Figura 1.3) [9].

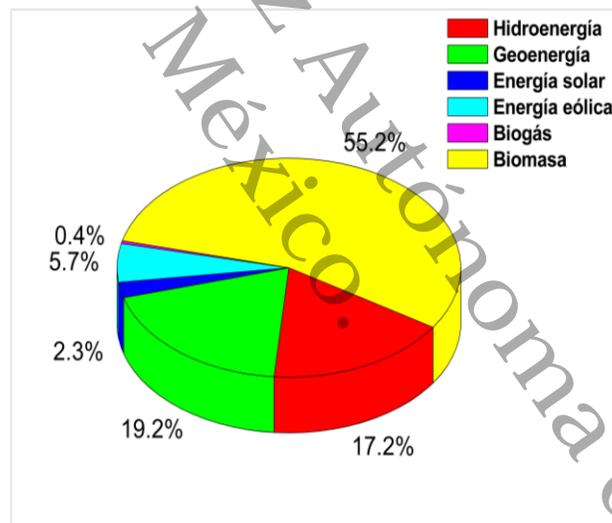


Figura 1.3: Porcentajes de producción de energías renovables en el año 2017 en México.

1.2 Biomasa

Como se mencionó con anterioridad, la biomasa es aceptada como una de las principales fuentes de energía renovable, está ampliamente disponible en casi todo el mundo y es reconocida como materia prima para la producción de biocombustibles. La biomasa puede ser definida como toda aquella materia

orgánica proveniente de las plantas o de los seres vivos (incluidas algas, árboles y cultivos) y que puede ser transformada por el hombre o incluso por los animales para la obtención de energía. De acuerdo a la Unión Europea (UE), la biomasa incluye elementos biodegradables de aguas residuales urbanas e industriales, desechos agrícolas, residuos de hojas, cascara, maderas, residuos de animales, y cualquier otro material orgánico que esté relacionado con la producción de biocombustibles y la generación de calor y energía [7,13].

La biomasa tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede finalmente de la energía solar fijada por los vegetales. A partir del proceso de la fotosíntesis, la clorofila, que es una sustancia de color verde que tienen las hojas de las plantas, absorben la luz proveniente del sol y convierte el CO₂ del aire y el agua del suelo en energía química (hidratos de carbono). La reacción de este proceso es la siguiente:



Esta energía química (C₆H₁₂O₆), que se encuentra almacenada en la materia orgánica, al momento de ser quemada, regresa como dióxido de carbono y agua y libera la energía contenida en la materia. Químicamente, lo que ocurre es una ruptura de enlaces de los compuestos orgánicos en el proceso de la combustión, lo cual libera energía y productos como CO₂ y agua. Es por eso que la biomasa tiene tanta importancia actualmente en el sector energético, ya que funciona como un tipo de acumulador de energía solar y que, además, si se produce al mismo ritmo que se consume entonces duraría indefinidamente. Los compuestos orgánicos como los vegetales, desechos agrícolas, plantas acuáticas y basura urbana son algunos de los materiales que funcionan como acumulador de energía solar y se les denomina biomasa [14].

Dentro de las principales ventajas que ofrece la biomasa como fuente de energía renovable se encuentra primeramente un balance neutro de emisiones de CO₂, que es el principal responsable del efecto invernadero. La combustión de biomasa produce CO₂ pero en cantidades similares a la que fue captada previamente por las plantas durante su crecimiento, por lo tanto, su combustión no supone un

incremento significativo de dicho gas en la atmósfera. De igual manera la biomasa no contiene nada o casi nada de azufre, que es el causante de la lluvia ácida y de alguna manera favorece el desarrollo rural y oportunidades de crecimiento para el sector agrícola [10,14-16].

La biomasa se puede clasificar al menos de tres formas. La primera es la biomasa natural, que es proporcionada por la misma naturaleza y el ser humano no necesita modificarlas para satisfacer sus necesidades energéticas. El ejemplo común de este tipo de biomasa es la leña utilizada para satisfacer necesidades calóricas principalmente en zona rurales. La desventaja de utilizar este tipo de energía es la extensa deforestación que genera dañando a la flora y la fauna de una determinada región.

El segundo tipo de biomasa es aquella que se encuentra en los cultivos energéticos y se refiere a aquellos cultivos destinados solamente para su uso como fuente de energía. Los principales cultivos incluyen semillas, cereales, sorgo, caña de azúcar, maíz, etc. Su principal uso energético es para la producción de biocombustibles, así como la obtención de etanol que se fabrica a partir de cultivos de maíz y la caña de azúcar, y al ser fermentados producen etanol combustible para su uso en vehículos y para calefacción.

Por último, y no menos importante, se encuentra la biomasa a partir de residuos y es toda aquella materia generada como consecuencia de cualquier proceso en que se consume biomasa. Se produce en explotaciones agrícolas, forestales o ganaderas, así como los residuos de origen orgánico generados en las industrias y en los núcleos urbanos. Por mencionar algunos ejemplos tenemos la paja, cáscaras frutales, huesos, estiércol, serrín, cortezas, entre otros más. El principal problema de este tipo de energía es lo difícil que puede resultar su eliminación, aunque como ventajas podemos señalar que evita la emisión de CO₂ debido a su bajo contenido de este compuesto, elimina espacios en vertederos y evita la contaminación visual. Sus principales usos son para la producción de combustibles mediante la quema directa de biomasa [14,16].

1.2.1 Procesos de conversión de la biomasa

Actualmente existen varios procesos biológicos y químicos para convertir la biomasa en energía. El proceso a emplear depende del tipo de biocombustible que se desea obtener: de primera generación o de segunda generación.

Biocombustibles de primera generación

Para los biocombustibles de primera generación como el biodiesel, biogás y bioetanol los procesos que se aplican se fundamentan en la conversión termoquímica. El tipo de biomasa que se utiliza son aquellos generados a partir de materia agrícola y están conformado por las partes alimenticias de las plantas las cuales tienen alto contenido de almidón, azúcares y aceites. Algunos ejemplos de este tipo son la caña de azúcar, grano de maíz, aceite de semillas de girasol, aceite de palma, aceite de coco, semillas de cacahuete, entre otros más. También puede ser utilizado desechos de alimentos como los aceites y desperdicios sólidos orgánicos [7,16].

El proceso para la producción de biodiesel a partir de la biomasa se conoce como transesterificación. Este método consiste en separar la glicerina de los triacilglicéridos (presente en los aceites vegetales) con alcohol ligero (metanol o etanol) y en presencia de catalizadores básicos como el hidróxido de sodio o potasio, aunque actualmente ya se están utilizando catalizadores heterogéneos como los óxidos de metales alcalinotérreos, las zeolitas y los heteropoliácidos. Desde la perspectiva química, la transesterificación consiste en una serie de reacciones químicas consecutivas reversibles, donde los triacilglicéridos reaccionan con alcohol ligero intercambiando grupos funcionales. Los grupos OH^- atacan al triglicérido para formar diglicéridos. Si la reacción continua se forman monoglicéridos y por último glicerol, produciendo en cada etapa un mol de éster metílico (biodiesel). El éster metílico es una molécula similar a las moléculas del petróleo, con la única diferencia que el éster contiene dos grupos funcionales de oxígeno, por lo tanto, en la combustión, este oxígeno se consume [14,17-19].

Para la obtención de biogás se utilizan procesos de biodigestión anaeróbica de residuos agropecuarios. Este proceso funciona cuando una bacteria desintegra la

materia orgánica, posteriormente una segunda bacteria descompone la materia orgánica en ácidos grasos de bajo peso molecular, después actúan otras bacterias que convierten los ácidos grasos en ácido acético y, por último, un grupo más de bacterias convierten el ácido acético en biogás (metano y CO₂). El biogás se suele utilizar para generar electricidad [14,16,20,21].

Otro producto que se puede obtener de los biocombustibles de primera generación es el bioetanol. Este se produce mediante biomasa que contenga cantidades significativas de almidones y azúcares (caña de azúcar y maíz). Por ejemplo, a partir de biomasa amilácea (maíz o trigo) se obtiene bioetanol por hidrólisis enzimática, seguido de un proceso de fermentación y por último la destilación para purificar el producto de los carbohidratos en alcohol [14].

Biocombustibles de segunda generación

Dado que los biocombustibles de primera generación están ligados a productos alimenticios, la producción de biocombustibles de segunda generación pueden ser una vía prometedora. Este tipo de biocombustible está atado a la biomasa lignocelulósica, la cual contiene en su estructura celulosa, hemicelulosa y lignina. Los residuos agrícolas y forestales son ejemplos de biomasa lignocelulósica, por lo que no es necesario sacrificar productos alimenticios para la obtención de este tipo de energía.

Actualmente existen varios procesos para la obtención de biocombustibles de segunda generación: combustión, gasificación, licuefacción y pirólisis.

La combustión consiste en la quema directa de la biomasa (residuos forestales libre de humedad). Es una reacción de oxidación y opera a temperaturas altas (800-1000°C) y obviamente en presencia de oxígeno (aire). El hidrógeno y el carbono presente en la biomasa reacciona con el oxígeno para formar energía en forma de luz y calor, así como también se obtiene CO₂, agua y cenizas. Este proceso es aplicado para convertir la energía química almacenada en la biomasa en energía térmica, mecánica o eléctrica. La desventaja de la combustión es que su eficiencia es de solo 50 %, además de provocar daños ambientales [13,14,17,18].

La gasificación es en parte un proceso de combustión incompleta de la biomasa. Opera a altas temperaturas (800-900 °C). En este proceso, la celulosa se transforma en hidrocarburos ligeros, incluyendo gases como hidrógeno, metano, CO, CO₂ y vapor de agua con una composición variable, dependiendo del tipo de biomasa y del agente gasificador (oxígeno puro, aire, vapor de agua, etc.). No obstante, este proceso está enfocado en la producción de gas de síntesis (CO + H₂) ya que a partir de él se pueden obtener muchos productos de interés. Por ejemplo, a través de reacciones de Fischer-Tropsch se puede generar biodiesel o gasolina partiendo del gas de síntesis como materia prima. La eficiencia de este proceso depende del tipo de reactor a emplear y del diseño de los catalizadores [13,14,16,17,21,22].

La licuefacción de la biomasa permite obtener hidrocarburos líquidos estables. Este proceso funciona a bajas temperaturas (250-400 °C) pero a altas presiones de hidrógeno (50-200 atmósferas). Se aplican altas presiones porque permite la penetración del disolvente en la estructura de la biomasa para facilitar la fragmentación de moléculas. La desventaja de la licuefacción es que requiere reactores complejos y son mucho más caros que los reactores utilizados en reacciones de pirólisis [18].

La pirólisis es el proceso más eficiente para obtener biocombustible a partir de la biomasa. Consiste en descomponer térmicamente la biomasa en ausencia de oxígeno. La descomposición de la biomasa se produce desde los 250 °C hasta los 650 °C. Los productos que se obtienen mediante este proceso son biogás, bio-carbón y bio-aceite. Este último es preferible para la producción de biodiesel e hidrocarburos [14,16-18]. Desde la perspectiva química, el proceso consiste en una serie de reacciones en la que influyen varios factores: temperatura, velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la estructura y composición de la biomasa. En función de estos factores el proceso de pirólisis se puede clasificar en al menos dos tipos: pirólisis "lenta" y pirólisis "rápida" [14,17]. La pirólisis "lenta" consiste en descomponer la biomasa a temperaturas bajas, con velocidades de calentamiento lentas y tiempos de residencia altos [14]. La pirólisis "rápida" funciona a altas temperaturas. En este proceso la cinética juega un papel importante, así como también los procesos de transferencia de calor y de masa, tales como los

fenómenos de cambio de fase. El procedimiento consiste en descomponer la biomasa para generar vapores, aerosoles y cierta cantidad de coque. Después del enfriamiento y de la condensación, se forma un líquido de color marrón (aunque la intensidad del color depende del tipo de biomasa) llamado bio-aceite con un valor calórico que es la mitad del valor correspondiente al diésel. El bio-aceite es el producto deseado para este proceso. Su rendimiento de producción es mayor a 75 % en masa sobre la base de alimento seco. Los subproductos son gas y coque, aunque estos podrían ser usados para proveer el calor requerido en todo el proceso, de este modo no habrá residuos, solo gas de salida y cenizas [23,24].

1.3 Propiedades de bio-aceite de pirólisis y su uso como biocombustible

El bio-aceite obtenido a partir de pirólisis “rápida” promete ser un portador de energía renovable de segunda generación, no obstante, como es una mezcla formada por compuestos oxigenados (alcohol, ácidos, esteres, aldehídos, cetonas), azúcares, furanos, compuestos fenólicos (fenol, guayacol), agua y especies de alto peso molecular, forja a que el bio-aceite se convierta en una especie inestable térmica y químicamente [25].

Debido a los altos contenidos de oxígeno (35-40 % en masa) no es posible mezclar el bio-aceite con los hidrocarburos derivados del petróleo. Además, el bio-aceite tiene un pH de aproximadamente 2.4, lo cual lo convierte en una especie corrosiva con metales como el aluminio, hierro o níquel. La presencia de agua también afecta, ya que disminuye su densidad energética y la temperatura de inflamación. Su poder calorífico es menor comparado con los combustibles fósiles y es altamente viscoso, entre 40 y 60 cP, aunque estos valores dependen de la naturaleza de la biomasa. Para visualizar el efecto que provoca el contenido excesivo de oxígeno en las propiedades del bio-aceite la Tabla 1.1 muestra una comparativa de propiedades fisicoquímicas de esta mezcla con crudo de petróleo pesado que contiene una mínima cantidad de oxígeno [14,25].

Tabla 1.1: Comparación de las propiedades del bio-aceite contra el petróleo crudo.

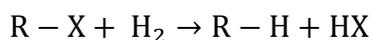
Propiedad física	Bio-aceite	Petróleo pesado
Humedad (% en masa)	15-30	0.1
pH	2.5	-
Cenizas	0-0.2	0.1
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidad (a 50 °C) (cP)	40-100	180
Sólidos (% en masa)	0.2-1	1
Peso específico	1.2	0.94
Composición (% en masa)		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1
N	0-0.2	0.3

Se han estudiado algunos procesos para la eliminación de oxígeno presente en el bio-aceite. Los más comunes son desoxigenación e hidrodeseoxigenación. Por desoxigenación se han logrado grandes resultados en términos de conversión y selectividad hacia productos desoxigenados, no obstante, por hidrodeseoxigenación los productos obtenidos suelen tener una mayor densidad energética y estabilidad química respecto a los productos obtenidos por desoxigenación, además también se ha comprobado que los productos por reacciones de HDO tienen menor viscosidad lo cual favorece a su uso como combustibles en el sector transporte [14,24-27].

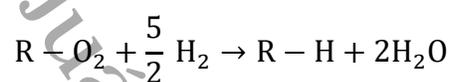
1.4 Hidrodeseoxigenación

La hidrodeseoxigenación (HDO) es un proceso de hidrotratamiento (HDT) catalítico, empleando en las refinerías para la purificación del petróleo. Los procesos de HDT consisten en remover heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno mediante reacciones de hidrodese nitrogenación (HDN), hidrodese sulfuración (HDS) e

hidrodesoxigenación (HDO), respectivamente. Un modelo básico de reacciones de HDT puede representarse de la siguiente manera [14,28]:



Donde R representa la cadena lineal hidrocarbonada y X el heteroátomo que se desea eliminar. Específicamente, en la HDO, el oxígeno presente en los compuestos orgánicos es eliminado en forma de agua mediante el suministro de hidrógeno. Una reacción global de este proceso es la siguiente:



La reducción del contenido de oxígeno por HDO se lleva a cabo mediante saturación de dobles enlaces C=O, por rupturas de enlaces C-O y por formación de enlaces C-H. Comúnmente, las reacciones de HDO operan a altas presiones (arriba de los 400 psi), y temperaturas que oscilan entre los 200 a 350 °C en presencia de un catalizador metálico [25,27,29].

En las reacciones de HDO no solo se genera la reacción principal, sino que también existen reacciones secundarias que dependen del material alimentado al reactor y del catalizador utilizado. Las más comunes son reacciones de descarboxilación (eliminación de CO₂) y descarbonilación (eliminación de CO). En la Figura 1.4 se encuentran resumidas estas reacciones. No resulta conveniente la eliminación del oxígeno en forma de CO, tal y como se aprecia en las reacciones de descarbonilación, ya que conlleva a la disminución de contenido energético del producto deseado debido a la pérdida de un átomo de carbono por uno de oxígeno extraído, por lo tanto, la ruta más favorable para la eliminación del oxígeno es mediante deshidratación, que es una desoxigenación directa la cual favorece a la disminución del consumo de hidrógeno en la reacción y produce agua como producto secundario [14,25].

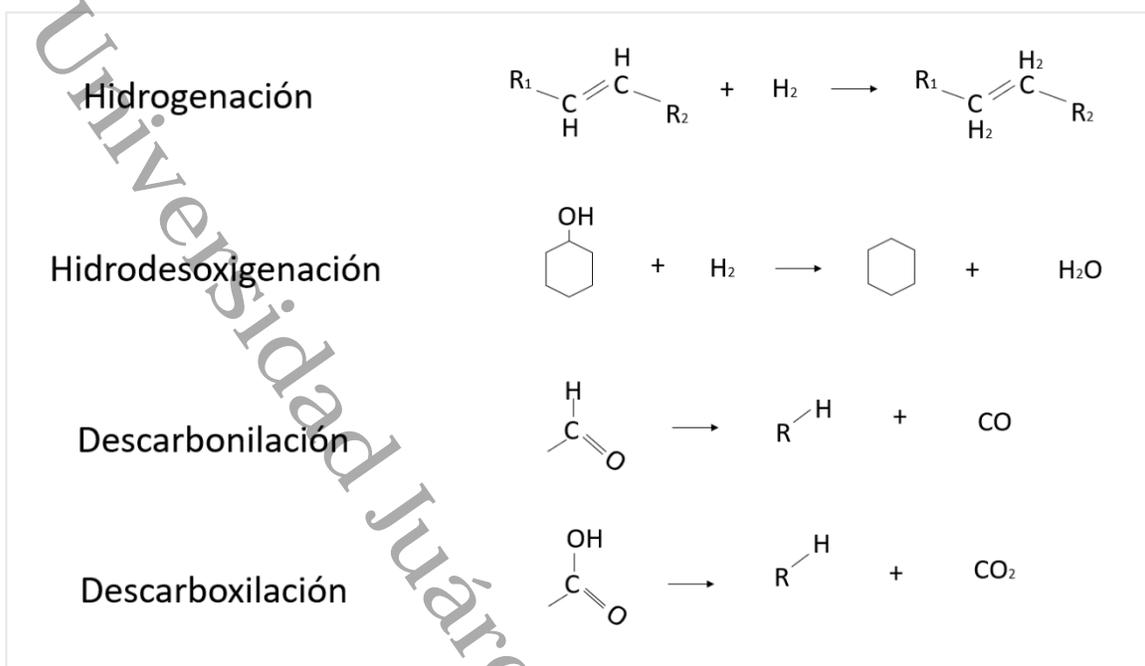


Figura 1.4: Reacciones secundarias generadas en procesos de HDO.

Las ventajas de la HDO es la alta densidad energética que genera en el producto obtenido, así como la reducción del contenido de oxígeno y disminución de la viscosidad. Como desventaja hay que mencionar que la HDO puede producir altos contenidos de coque, generados por los sitios ácidos tipo Bronsted presentes en el soporte del catalizador. Los sitios Bronsted donan protones a los compuestos formando carbocationes, que son los promotores de la formación del coque. Este problema se puede solucionar en determinada medida añadiendo suficiente hidrógeno al sistema de reacción, ya que convierte los precursores del mismo en moléculas estables por saturación de las especies adsorbidas superficialmente. Para reacciones de HDO no es recomendable aumentar excesivamente la temperatura ya que de igual manera conlleva a la formación de coque [14,18,25].

1.4.1 Hidrodesoxigenación del bio-aceite

En los últimos años las reacciones de HDO se han planteado como una posible solución para estabilizar el bio-aceite obtenido a partir de pirólisis “rápida”, sin embargo, la molécula del bio-aceite es demasiado compleja, por lo que se han

realizado varios estudios de reacciones de HDO probando diversas moléculas modelos que son representativas de compuestos derivados del bio-aceite. La más común es el fenol y en teoría es la molécula ideal, ya que este compuesto orgánico puede ser considerado como representativo de los derivados del bio-aceite procedente de la lignina de la biomasa. Las reacciones de HDO de fenol generan información básica sobre la funcionalidad catalítica y sirve como base para la comprensión de mecanismos de reacción en moléculas complejas como el guayacol, anisol, furfural, cresol y vainillina [30-32].

Todas las reacciones de HDO conllevan el uso de catalizadores metálicos soportados en diversas estructuras. Esto se debe a que las reacciones de HDO son altamente exotérmicas y termodinámicamente favorables, pero no suelen funcionar sin la presencia de un catalizador ya que sin él se necesitarían temperaturas muy altas de reacción para que la velocidad sea apreciable. La gran estabilidad que tiene la molécula de hidrógeno requiere la presencia de un catalizador que lo quimisorba, para que debilite y rompa los enlaces entre átomos de hidrogeno H_2 . En reacciones de HDO, los catalizadores se diseñan para que tengan elevada selectividad hacia compuestos desoxigenados [14,18,25].

Además del diseño de catalizadores para reacciones de HDO también es necesario controlar la presión. Altas presiones garantizan una mayor solubilidad de hidrógeno en el bio-aceite, en consecuencia, existe mayor disponibilidad de H_2 cerca del catalizador, lo que conlleva a incrementos en la velocidad de reacción y disminución de la formación de coque. Bajas presiones involucran una pobre o nula conversión hacia determinados productos [18].

1.5 Catalizadores

El éxito en la eliminación del oxígeno presente en el bio-aceite por HDO depende principalmente en el diseño de los catalizadores. Se han realizado diversos programas experimentales para encontrar el catalizador adecuado para este proceso. Un catalizador puede ser definido como aquella especie química que tiene la capacidad de aumentar la velocidad de reacción a partir de la disminución de la

energía libre de activación e interviniendo en la transformación química de los reactivos, pero su estructura no se modifica. El catalizador cambia la velocidad de reacción originando un mecanismo molecular diferente para la reacción, pero el equilibrio termodinámico no se modifica. Las características principales que debe tener un catalizador son: actividad, selectividad rendimiento y estabilidad. La actividad es una medida de que tan rápido un reactivo se consume en una reacción química. Matemáticamente se define de acuerdo a la ecuación 1.1:

$$X_A = \frac{\text{Cantidad de reactivo convertido}}{(\text{masa de catalizador})(\text{unidad de tiempo})} \quad (1.1)$$

La selectividad indica la cantidad de producto deseado que se formó respecto al no deseado. Su expresión matemática es la ecuación 1.2 para una reacción: $A \rightarrow B + C$ donde B es el producto deseado:

$$S_{\frac{B}{C}} = \frac{\text{moles formados de B}}{\text{moles formados de C}} \quad (1.2)$$

El rendimiento comúnmente es confundido con la selectividad, sin embargo, el rendimiento del catalizador se enfoca en la alimentación de reactivo y no en los productos formados. Su expresión matemática es la ecuación 1.3:

$$Y_{\frac{B}{C}} = \frac{\text{moles formados de B}}{\text{moles consumidos de A}} \quad (1.3)$$

La estabilidad del catalizador es la capacidad que tiene para mantener sus propiedades durante un tiempo considerable de reacción y esta se puede perder por dos principales causas: envenenamiento y sinterización.

El envenenamiento se genera cuando ciertas moléculas presentes en el medio de la reacción se quimisorben de manera irreversible en los sitios activos del catalizador, reduciendo el número de estos sitios en la reacción. El veneno puede ser un reactivo, producto intermedio de reacción o producto formado, aunque en la mayoría de los casos suele ser una especie presente en la corriente de alimentación [14,25,28].

La sinterización consiste en un aumento del tamaño de cristalitos del metal, en consecuencia, el área superficial del catalizador disminuye y corre el riesgo de desactivarse. El crecimiento de cristales se debe principalmente a la presencia de vapor de agua y a temperaturas mayores a los 500 °C [25,28].

Los catalizadores sólidos a base de metal, que son los que se aplican en reacciones de HDO, tienen tres componentes básicos: a) el agente activo que es en esencia la especie que favorece a la reacción química, b) el soporte, que en general es una especie poco activa catalíticamente, pero favorece a mejorar la dispersión de la fase activa debido a que su área superficial es alta y c) especies promotoras, que tienen el propósito de mejorar las propiedades texturales y estructurales del catalizador para que sea más activo en la reacción [28].

1.5.1 Catalizadores para reacciones de HDO

En años anteriores la HDO no era un tema de interés científico puesto que los combustibles fósiles presentaban bajo contenido de oxígeno (< 0.3 % en masa) y no resultaba conveniente invertir tiempo y dinero en este tipo de reacciones. La HDS si es un proceso muy utilizado en la industria de la refinación del petróleo y tiene largo recorrido en investigaciones relacionadas al uso de catalizadores, y a partir del descubrimiento de la refinación del bio-aceite por HDO para producir biocombustibles líquidos se optó por probar los catalizadores empleados en HDS. Estos catalizadores se basan en sulfuros metálicos como el Co, Mo y Ni y combinaciones NiMo soportados sobre alúmina. No obstante, estos catalizadores requieren de la adición continua de azufre a la corriente de alimentación para mantener el catalizador en fase activa, lo que conlleva a la contaminación del

producto final. Aunado a esto, hay que sumar la baja estabilidad que tiene la alúmina en presencia de agua, por lo que se ha optado probar nuevos soportes a base de zeolitas y óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [14,18,25,33-37].

Como alternativa, se han empleado recientemente catalizadores a base de metales nobles como el Pd, Pt, Ru y Rh soportados en diversos sólidos. De acuerdo a la literatura, el Pd se ha desarrollado en este tipo de reacción soportado en SiO_2 y Nb_2O_5 utilizando como molécula modelo el fenol empleando un reactor de lecho fijo y probando a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos mostraron que el producto dominante de la reacción fue la ciclohexanona para el catalizador Pd/ SiO_2 , mientras que para el catalizador Pd/ Nb_2O_5 el producto principal fue el benceno. La velocidad de reacción del catalizador Pd/ Nb_2O_5 fue 90 veces mayor que la del catalizador soportado en silicio. La alta actividad y selectividad hacia los productos desoxigenados para el catalizador Pd/ Nb_2O_5 se debe probablemente a la fuerte interacción entre los sitios oxofílicos representados por los cationes Nb^{+5} / Nb^{+4} y el oxígeno de la molécula de fenol. Esto promueve la hidrogenación del grupo carbonilo, lo que resulta en la formación de 2,4-ciclohexadienol, que se deshidrata a benceno. Para el catalizador de Pd/ SiO_2 , la hidrogenación del anillo es la principal vía de reacción observada. La ruta de reacción también se vio afectada por la temperatura empleada, favoreciendo la hidrogenación del grupo carbonilo a altas temperaturas [38].

De igual forma se han probado catalizadores de Pd-Ni para reacciones de HDO de vanillin soportado en carbón activado. Los resultados mostraron excelentes rendimientos catalíticos y estabilidad en la HDO de vanillin. El rendimiento del catalizador fue atribuido al efecto electrónico sinérgico entre las partículas de Pd y Ni [39].

El Pt, de acuerdo a lo reportado, ha logrado obtener actividades catalíticas sobresaliente en la HDO de fenol. Se han probado catalizadores de Pt soportados en TiO_2 y han presentado un desempeño eficiente tanto en compuestos fenólicos como en bio-aceites reales. El factor clave para la alta actividad catalítica fue la buena dispersión de las partículas de Pt en el soporte [27].

También se ha estudiado la HDO de materiales grasos y ésteres usando catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃. El rendimiento de este catalizador bimetálico se ha estudiado a presiones de 50 atm y temperaturas de 400 a 480 °C. Los productos obtenidos son fracciones de hidrocarburos alifáticos con un rendimiento superior al 99 % en peso, así como fracciones de alcano-olefina de C₃, C₁₆, C₁₈ y C₂₀, con un rendimiento de 90.5 % en peso. La tasa de conversión de materiales grasos por HDO se alcanza al 100 % a 420 °C. Esta elevada conversión puede ser proporcionada por la adsorción intensiva y por la activación de grupos carboxilatos de ésteres. Los análisis estructurales realizados demostraron que la eficiencia catalítica obtenida se debe al tamaño de partículas impregnadas y a la formación de especies inter-metálicas de PtSn_{3±} [40].

Los catalizadores de Ru, de igual forma se han evaluados en reacciones de HDO de fenol, de acuerdo a lo reportado en la literatura. Los rendimientos han sido altos debido a la buena dispersión del Ru en soportes de TiO₂. La selectividad hacia cicloalcanos fue de 91.3 % en condiciones de temperatura de 260 °C y a 1 MPa de presión de H₂. Este mismo sistema también fue efectivo en la mejora del bio-aceite ya que se logró obtener un producto compuesto por 32.4 % de hidrocarburos y 57 % de alquifenoles a 280 °C. Al aumentar la temperatura a 300 °C también aumento el contenido de hidrocarburos a 41.4 % [41].

La HDO de triglicéridos se ha probado con catalizadores de Rh soportados en ZrO₂. La molécula modelo fue el palmitato de metilo. Este catalizador fue estudiado en HDO debido a que tanto los sitios activos de Rh como los sitios vacantes de oxígeno presente en ZrO₂ contribuyen de forma sinérgica a la catálisis [42].

También se ha reportado en la literatura reacciones de HDO del eugenol utilizando catalizadores de Ru, Pd, Pt y el Rh soportados en carbón. Los catalizadores de Ru/C fueron los que presentaron excelente actividad. Las energías de activación para las reacciones de hidrogenación son más bajas que las de desoxigenación, lo cual indica que se requieren temperaturas mayores para que las reacciones de desoxigenación tengan mayor selectividad. Las presiones más altas favorecieron las reacciones de hidrogenación principalmente al aumentar el contenido de hidrógeno en la superficie del catalizador [43].

En base a reportes presentados en la literatura, La tabla 1.2 presenta los principales catalizadores que se han empleado en reacciones de HDO con diversas moléculas modelos, así como las condiciones de temperatura y presión a las que se han operado, y por último el nivel de desoxigenación (DO) que se alcanzó en cada uno de ellos [44]. Puede notarse que los metales nobles son los que mayor nivel de DO presentan alcanzando en algunos casos hasta el 100 % la eliminación del oxígeno presente.

Tabla 1.2: Catalizadores utilizados en reacciones de HDO.

Alimentación	Reactor	Catalizador	T (°C)	P (psi)	Nivel de DO (%)	Referencias
Aceite de pirólisis	Batch	Pt/Al ₂ O ₃	340	116	67.40	[45]
Aceite de pirólisis	Batch	Ru/C, Ru/TiO ₂ , Ru/Al ₂ O ₃ , Pt/C, Pd/C	350	2900	90.00	[46]
Anisol	Continuo	Rh, Rh-Co, Ni, Ni- Cu/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CeO ₂	300	145	99.20	[47]
Fenol	Continuo	Pt/Zeolita	200	580	95.00	[48]
Guayacol	Continuo	Pd, Pt, Ru, Fe, Cu, Pd- Fe/C	450	14.5	100.00	[49]
m-cresol	Continuo	Pt, Pt-Co, Pt-Ni	260	14.5	56.00	[50]
Ácido palmítico	Parr	MoO ₃ /SiO ₂	280	754	---	[51]
Eugenol	Batch	Ru/MgO	250	725	48.00	[52]
Eugenol	Batch	Ru/ZrO ₂	250	725	27.50	[52]

La Tabla 1.3 muestra los catalizadores utilizados específicamente en reacciones de HDO de vanillin estudiada bajo diversas condiciones de temperatura, presión y determinado solvente. Puede notarse que al igual que los catalizadores de la Tabla 1.2 los más selectivos son aquellos que contienen algún metal noble en su estructura.

Tabla 1.3: HDO de vanillin reportado en la literatura.

Catalizadores	Condiciones de reacción (T, P, solvente)	Conversión (%), tiempo (h)	Producto principal	Selectividad (%)	Referencias
Ni/SiO ₂ -ZrO ₂	300 °C, 50 bar, octano	100, (16 h)	Hidrocarburos	54	[32]
Co/N-C	180 °C, 10 bar, 2-propanol	95, (4 h)	p-cresol	96	[53]
Co/N-C	150 °C, 10 bar, 2-propanol	98 (4 h)	p-cresol	85	[53]
CoMo/Al ₂ O ₃	300 °C, 50 bar, dodecano	53, (4 h)	Guayacol	23	[54]
Mo ₂ C	180 °C, 10 bar, agua	100, (3 h)	p-cresol	78	[55]
Pd/C	100 °C, 10 bar, octano, agua	> 99, (3 h)	p-cresol	94	[56]
Pd-nitruro de carbono	70 °C, 10 bar, agua	99, (1 h)	p-cresol	98	[57]
Ru/CNT	50 °C, 10 bar, decalina-agua	100, (3 h)	p-cresol	96	[58]
Ru/C	55 °C, 13.8 bar, agua	95, (1 h)	Alcohol vanílico	91	[59]
Au/CNT	150 °C, 10 bar, decalina	94, (6 h)	p-cresol	100	[60]

Se ha comprobado que los metales nobles son muy activos en reacciones de HDO, sin embargo, presentan la limitación de su alto costo, por lo tanto, se requiere el uso

de soportes catalíticos de alta área superficial que puedan optimizar las partículas metálicas en todo el sólido. La estructura mesoporosa SBA-15 promete cumplir con esta característica debido a que posea alta área superficial, buen volumen de poro y diámetro de poro. De acuerdo a lo reportado en la literatura se ha encontrado que los metales nobles soportados en SBA-15 han logrado obtener altas conversiones y buenas selectividades hacia productos desoxigenados [61].

1.6 Materiales mesoporosos SBA-15

Como se mencionó anteriormente existen diversos soportes catalíticos empleados en reacciones de HDO. La mayoría son de naturaleza inorgánica como la alúmina, zeolitas, sílice, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de titanio, y de naturaleza orgánica el más utilizado es el carbón activado. El objetivo de los soportes es mantener estable la fase activa del catalizador, además de proveerle área superficial elevada. Esto permitirá que el metal catalítico pueda dispersarse en toda la superficie del catalizador sin perder su actividad. De igual manera el soporte debe tener rápida transferencia de materia de los reactantes y productos desde/hacia los centros activos catalíticamente [18,62,63-67].

El soporte mesoporoso SBA-15 es de naturaleza inorgánica y su fuente precursora es la sílice. Se denomina material “mesoporoso” ya que posee diámetros de poros entre 2 y 50 nm, de acuerdo a la clasificación que proporciona la IUPAC. Debajo de 2 nm los materiales se les conoce como “microporosos” y arriba de los 50 nm materiales “macroporosos”. La síntesis del soporte mesoporoso SBA-15 fue reportada por primera vez en 1998. Se preparó utilizando como agente estructurador el surfactante no iónico copolímero tribloque, que en esencia es óxido de polietileno (OE) – óxido de polipropileno (OP) – óxido de polietileno (OE) y como fuente de silicio el ortosilicato de tetraetilo y tetrapropilo, lo cual permitió obtener un soporte de sílice mesoporoso con un ordenamiento hexagonal plano y con tamaño de poros uniformes [26,28,62].

Las principales propiedades texturales del SBA-15 son: área superficial alta (desde 500 a 1000 m²/g), diámetros de poros grandes (2 a 50 nm) y ordenados, volumen

de poro alto (0.8 a 1.3 cm^3), paredes de poros gruesos (5 a 15 nm), grandes canales mesoporosos estructurados y alta estabilidad térmica e hidrotérmica debido principalmente a sus paredes gruesas que lo hacen resistente a altas temperaturas. Además, presenta una gran actividad química superficial lo que permite que sea fácil su modificación en propiedades catalíticas y de adsorción. La estructura mesoposora del SBA-15 y sus excelentes propiedades texturales permiten difundir las moléculas reactivas antes y después de la reacción, lo cual conlleva a que el SBA-15 sea un soporte ideal en el campo de la catálisis heterogénea [68-71].

La síntesis del SBA-15 se puede realizar por ruta alcalina o ruta ácida. En la ruta alcalina los surfactantes y silicatos se organizan por fuertes interacciones electrostáticas. Por otro lado, la ruta ácida llama la atención, ya que ofrece morfologías versátiles. La interacción entre el surfactante y el silicato es más débil, y permite la formación de diversas estructuras, además es mucho más fácil extraer el surfactante con un simple proceso de lavado con etanol a reflujo. El pH juega un papel importante en la síntesis del SBA-15, ya que este parámetro permitirá la incorporación de aditivos en la estructura de la sílice [72].

Para la ruta ácida, en la mayoría de los casos, generalmente se sintetiza el SBA-15 en presencia de HCl, y aunque en realidad son pocos los estudios donde se ha investigado la influencia del HCl en la morfología del SBA-15, se ha podido comprobar que partiendo de una concentración de ácido de 0.2 a 2 M los mesoporos se ensanchan a medida que aumenta la concentración. Por fisisorción de nitrógeno se ha evidenciado que los materiales exhibían isoterma de tipo IV, característicos de materiales mesoporosos. Asimismo, se pudo comprobar que el área aumenta a medida que la concentración de HCl es mayor, llegando a reportarse áreas arriba de los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. De manera similar se refleja el aumento en el volumen de poro y diámetro de poro. Por difracción de rayos X a bajo ángulo se ha comprobado que todos los materiales exhiben reflejos de ángulos bien definidos correspondientes a los planos [100], [110] y [200], característicos de la estructura hexagonal plana, lo que confirma la integridad de la estructura y el orden [70].

1.6.1 Mecanismo de formación de la estructura del SBA-15 por ruta ácida

La estructura del SBA-15 por ruta ácida se sintetiza en presencia del surfactante no iónico Pluronic P123 y como fuente de silicio el tetraetilortosilicato (TEOS). Primeramente, lo que ocurre es una organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. Después de esto, se tiene la formación de diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela causando una serie de reacciones de polimerización y condensación de las especies de silicio sobre la interfase de los cilindros llegando a generar una estructura hexagonal de iones de silicato [62]. La Figura 1.5 presenta las estructuras que se van generando a medida que ocurre la síntesis del SBA-15.

Una de las características principales que tiene el SBA-15 es la presencia de microporos que interconectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. Estos canales se forman debido al carácter hidrofílico de las cadenas de grupo OE que quedan atrapadas en la pared silíceas durante la condensación de las especies de silicio, y que tras su eliminación en el proceso de calcinación forman microporosidad adicional [73].

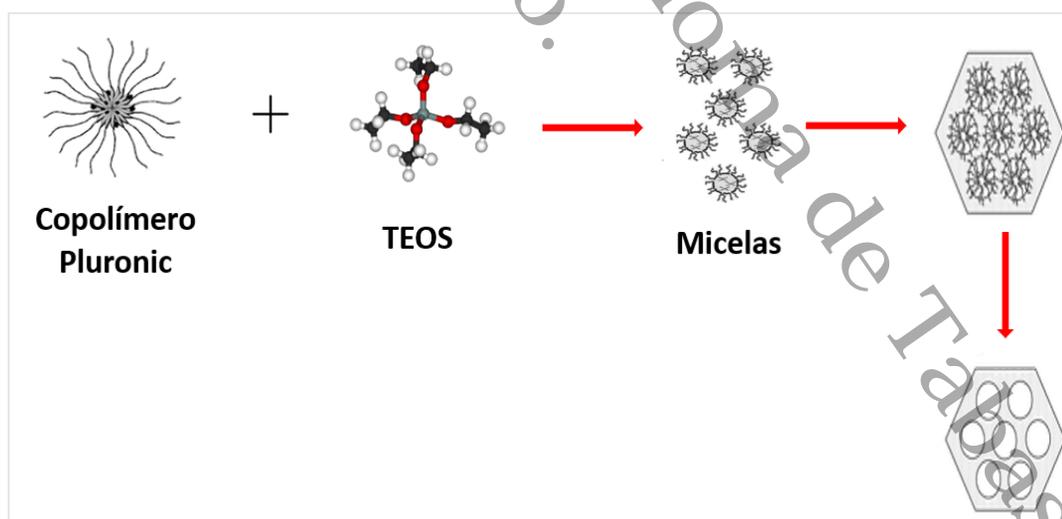


Figura 1.5: Estructuras para cada etapa en la síntesis del SBA-15.

1.6.2 Materiales mesoporos SBA-15-Ga

Los sólidos mesoporosos SBA-15 presentan excelentes propiedades texturales, sin embargo, son materiales inertes en reacciones catalíticas precisamente por el carácter de inactividad que poseen los silicatos mesoporosos. Es por eso que se han desarrollado un gran número de investigaciones incorporando dentro de la estructura del SBA-15 diversos metales con el propósito de obtener materiales con cierta actividad catalítica y que mejore las propiedades texturales del mismo. Además, la incorporación de ciertos metales podría aumentar la acidez superficial del soporte, incrementando la actividad en reacciones catalizadas por sitios ácidos. Los principales metales que se han utilizado para modificar las propiedades ácidas del soporte son el Al, Zr, Ti, Ru, K, Co y Ga [35,65 – 68].

De acuerdo a la literatura, se ha comprobado que diversas relaciones Si/Ga han logrado establecer alta estabilidad en el material Ga-SBA-15 permitiendo que se mantengan las propiedades físicas del SBA-15 y la estructura hexagonal del mismo. Mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) y la adsorción de nitrógeno se demostró que las propiedades texturales y estructurales del material Ga/SBA-15 mejoran debido a la incorporación de iones Ga en la estructura silíceo. Los estudios de RMN han confirmado que el ion Ga^{+3} se incorpora en la estructura del silicato, esto quiere decir que, el galio se encuentra en coordinación tetraédrica en estos materiales [62].

En relación a su actividad, los materiales Ga-SBA-15 se han evaluado en reacciones de hidrodensnitrógenación (HDN). Se ha comprobado que la actividad catalítica mejora al añadir galio a la estructura silíceo. Esta mejora se atribuye particularmente a la buena dispersión de los centros catalíticos y al efecto sinérgico de los sitios de ácidos de Bronsted y Lewis, derivados de la incorporación de Ga. En la misma línea, también se ha reportado que la eliminación del átomo de nitrógeno con una estructura Ga/SBA-15 es más eficiente que con Al/SBA-15, llegando a eliminar hasta el 95 % de nitrógeno [74].

Por último, se ha reportado en la literatura que los catalizadores de Ga/SBA-15 son activos en las reacciones de alquilación y acilación Friedel-Crafts. En la alquilación

del tolueno, del anisol y del *p*-xileno con cloruro de bencilo, se ha observado que los catalizadores Ga-SBA-15 presentan una actividad catalítica íntimamente relacionada con el contenido en Ga del silicato y de su acidez de tipo Lewis [62].

De acuerdo a todo lo anterior mencionado, se propone diseñar catalizadores de Pt soportados en SBA-15 modificando dicha estructura con diversos contenidos de Ga y evaluar su actividad en reacciones de HDO de vanillin.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

1.7 Hipótesis

El sólido mesoporoso SBA-15 al ser modificado con Ga presentará mejoras en sus propiedades texturales y no alterará las propiedades estructurales del sólido puro SBA-15, lo cual permitirá optimizar la dispersión de partículas de Pt en todo el soporte. De esta manera será posible obtener catalizadores activos para la eliminación del oxígeno y que mejoren el rendimiento en reacciones de hidrodeshidrogenación de vanillin.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Evaluar en la reacción hidrodeshidrogenación del vanillin la eficiencia de los catalizadores de platino soportados en la sílice mesoporosa SBA-15 y Ga-SBA-15 para la obtención de hidrocarburos que puedan ser utilizados como biocombustibles.

1.8.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar el soporte SBA-15 utilizando como agente estructurante Pluronic P123 y como fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS).
2. Modificar el soporte SBA-15 con diversos contenidos de Ga utilizando como precursor nitrato de galio (GaNO_3).
3. Sintetizar catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con Ga por el método de impregnación incipiente.
4. Analizar las propiedades texturales y estructurales de los materiales sintetizados mediante las técnicas de: fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), análisis de

espectroscopía vibracional FT-IR, microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

5. Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la reacción Hidrodesoxigenación de vanillin (molécula modelo que contiene compuestos oxigenados y que es representativa del bio-aceite procedente de procesos de pirólisis de biomasa).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO II. METODOLOGÍA

En el presente capítulo se expone el procedimiento experimental que se utilizó para la síntesis de los soportes SBA 15 ya sea en forma pura o modificada con diversos contenidos de Ga. De igual manera se describe la síntesis de los catalizadores de Pt, así como también, las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades texturales y estructurales. Por último, se expone el proceso experimental que se realizó para llevar a cabo la activación de catalizadores y la evaluación catalítica.

2.1 Síntesis de soportes

Los materiales mesoporosos SBA-15 se sintetizaron siguiendo un protocolo de preparación bien conocido [75]. Así, el copolímero tribloque Pluronic P123 (surfactante no iónico OE20OP70OE20, Sigma-Aldrich, 98% en peso, 19,2 g) se diluyó en 450 ml de agua y se añadieron 300 ml de solución de HNO₃ (0,5 M, Meyer, 70% en peso). La mezcla transparente se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 24 a 35 ° C. Se usó ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Sigma-Aldrich, 98% en peso, 40 ml) como fuente de Si. Después de la adición de TEOS, el sol obtenido se mantuvo bajo agitación (600 rpm, ~ 62 rad/s) durante 24 h. Luego, el sol se sometió a tratamiento hidrotérmico a 80 ° C durante 72 h. El gel obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Para preparar muestras modificadas con Ga, se añadió Ga(NO₃)₃ • H₂O (Sigma-Aldrich, 99,9% en peso) simultáneamente con TEOS. La cantidad de sal de galio utilizada correspondió a varios contenidos de Ga (3, 5 y 10 % en peso). Finalmente, todos los sólidos se calcinaron a 500 ° C durante 6 h (velocidad de calentamiento de 2 ° C/min) para obtener compuestos mixtos de óxido. La clave Ga(X)-SBA-15 identifica los materiales preparados donde X representa el porcentaje en peso de Ga.

Las Figuras 2.1 y 2.2 presentan las estructuras químicas del Pluronic P123 y del TEOS, respectivamente. Las principales características del tensoactivo Pluronic

P123 son: masa molecular 5,800, presión de vapor menor a 40 Pa a 20 °C, tensión superficial 34 dinas/cm a 25 °C y viscosidad 350 cP a 60 °C. La masa molecular del TEOS es de 208.33.

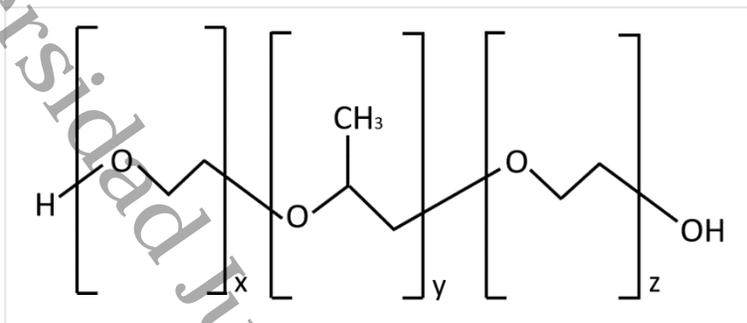


Figura 2.1: Estructura química del Pluronic P123.

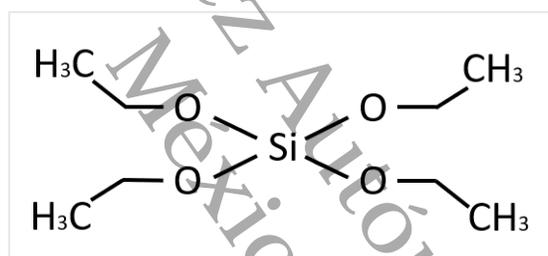


Figura 2.2: Estructura química del TEOS.

2.2 Síntesis de catalizadores

Se depositó Pt (0,5, 1,0 y 1,5% en peso) sobre SBA-15 y los correspondientes compuestos modificados con Ga por impregnación a humedad incipiente usando ácido cloroplatinico (hidrato de H_2PtCl_6 , Aldrich, 99,9% en peso) como sal precursora. Los sólidos impregnados se dejaron envejecer durante 24 horas a temperatura ambiente para permitir la difusión de iones de Pt a través de la red porosa de los compuestos. Los materiales se recalcaron adicionalmente a 500 °C (6 h, velocidad de calentamiento de 2 °C/min). Los materiales preparados se identificaron mediante la tecla Pt(Y)/Ga(X)-SBA-15 donde Y representa el porcentaje de Pt Impregnado en los materiales.

La Tabla 2.1 describe todos los soportes y catalizadores sintetizados. Cabe resaltar que el procedimiento de impregnación se realizó para soportes puros y para soportes modificados con Ga.

Tabla 2.1: Descripción de los soportes y catalizadores.

Soportes	Pt (% masa)	Descripción	Etiqueta
SBA-15	N/A	SBA-15 sintetizado por el método reportado	SBA-15
SBA-15	0.5	0.5 % de Pt agregado al SBA-15 por método de impregnación	Pt(0.5)/SBA-15
SBA-15	1.0	1.0 % de Pt agregado al SBA-15 por método de impregnación	Pt(1)/SBA-15
SBA-15	1.5	1.5 % de Pt agregado al SBA-15 por método de impregnación.	Pt(1.5)/SBA-15
Ga(3)-SBA-15	N/A	SBA-15 modificado con 3 % de Ga sin Pt	Ga(3)-SBA-15
Ga(3)-SBA-15	1.0	1.0 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (3%) por impregnación	Pt(1)/Ga(3)-SBA-15
Ga(3)-SBA-15	1.5	1.5 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (3%) por impregnación	Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15
Ga(5)-SBA-15	N/A	SBA-15 modificado con 5 % de Ga sin Pt	Ga(5)-SBA-15
Ga(5)-SBA-15	1.0	1.0 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (5%) por impregnación	Pt(1)/Ga(5)-SBA-15
Ga(5)-SBA-15	1.5	1.5 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (5%) por impregnación	Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15
Ga(10)-SBA-15	N/A	SBA-15 modificado con 10 % de Ga sin Pt	Ga(10)-SBA-15
Ga(10)-SBA-15	1.0	1.0 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (10%) por impregnación	Pt(1)/Ga(10)-SBA-15
Ga(10)-SBA-15	1.5	1.5 % de Pt agregado al SBA-15/Ga (10%) por impregnación	Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15

2.3 Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores

Tanto para soportes como para catalizadores se utilizaron diversas técnicas de caracterización para conocer sus propiedades texturales, estructurales y de morfología superficial.

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Fundamentos

La fisisorción de nitrógeno permite conocer propiedades texturales de sólidos: área superficial específica (S_{BET}) empleando el método BET, volumen de poro (V_p), diámetro de poro (D_p), y la distribución de tamaños de poros. El área BET indica la relación que hay entre la superficie del catalizador y la masa del mismo. El fundamento del método BET consiste en estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa (V_m), por lo tanto, se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientemente al intervalo de presiones parciales de nitrógeno en una mezcla de nitrógeno y helio. Al graficar en el eje x P/P_o y en el eje y $P/[V(P/P_o)]$, y a partir de un ajuste lineal y considerando la Ecuación 2.1 se obtiene la pendiente $(C - 1)/V_m$ y la ordenada al origen $1/V_m C$, quedando definidos los valores C y V_m .

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_o}\right)}{\left[\left(\frac{1-P}{P_o}\right) \left(1 - (1-C)\right) / \left(\frac{P}{P_o}\right)\right]} \quad (2.1)$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato, V_m es el volumen de gas necesario para que se forme la monocapa, P_o es la presión de vapor o de saturación de nitrógeno a 277 K y C es una constante que está relacionada con la energía de adsorción. Una vez que se determina el volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m , el área de la superficie se calcula mediante la Ecuación 2.2.

$$S = \frac{V_m N_A B}{Q} \quad (2.2)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, Q es el volumen molar del gas y B es el área ocupada por cada molécula de nitrógeno adsorbida.

La distribución de tamaños de poros se calcula por el método VJH (Barret, Joyner y Halenda), que toma en cuenta el espesor de la capa adsorbida justo en el momento de la condensación o desorción capilar.

Mediante la fisisorción de nitrógeno también se obtienen isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramos de adsorbente) como una función de la presión relativa (P/P_0) en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ a temperatura de -196 °C. Existen al menos 6 tipos de isothermas para materiales sólidos y la correspondiente a materiales mesoporosos es la tipo IV que está relacionada con la condensación capilar en los mesoporos, indicado por la pendiente alta que se forma a altas presiones relativas.

Procedimiento experimental

Las propiedades texturales de diversos materiales preparados se determinaron mediante fisisorción de N_2 (-196 °C) utilizando un equipo Micromeritics Tristar II 3020. Los sólidos estudiados se desgasificaron previamente durante 4 h (300 °C) para eliminar las especies adsorbidas y para que no influyan en el peso real de la muestra. El área de superficie y la distribución de tamaño de poro de varios sólidos estudiados se determinaron mediante los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barret-Joyner-Halenda, rama de datos de desorción), respectivamente.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Fundamentos

La difracción de rayos X es un fenómeno físico donde un haz de rayos, cuya longitud de onda λ oscila entre 0.1 y 100 Å, irradia una muestra de tal forma que el rayo incidente es difractado en diversas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos que se encuentra en el trayecto. De esta manera, y mediante el uso de un detector es posible obtener un difractograma del compuesto de interés y poder conocer las diferentes fases cristalinas del material, así como el tamaño de los cristales.

Procedimiento experimental

El orden estructural de las muestras se estudió mediante difracción de rayos X en polvo utilizando un difractómetro Bruker D8-Advance (radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a un voltaje de aceleración de 35 kV, 25 mA y pasos de 0.020° . Previo al análisis los materiales se pulverizaron y se colocaron en un portamuestra, posteriormente se le aplicó presión hasta que la superficie quedara lo más plana y uniforme posible para hacer pasar el haz de rayos X.

2.3.3. Análisis de espectroscopia vibracional FT-IR

Fundamentos

La espectroscopia vibracional FT-IR consisten en incidir un haz de luz infrarroja sobre una muestra. El haz de luz infrarroja no tiene la suficiente energía para promover transiciones electrónicas, pero si para provocar vibraciones moleculares. Estas vibraciones moleculares dependen del tipo de átomos o enlaces que los mantiene unidos. El resultado de este análisis es un espectro infrarrojo de apariencia convencional. Las ventajas de este tipo de instrumentos es que toda la radiación es transmitida. Es decir, la muestra siempre interacciona con todas las longitudes de onda y no con una pequeña parte, que como resultado genera mayor relación de señal a ruido. Además, el interferómetro mide todas las frecuencias IR al mismo tiempo, por lo que es posible obtener en pocos segundos un espectro cuya resolución es comparable a la de un instrumento de rejilla o incluso mejor.

La espectroscopía infrarroja es una técnica de mucha utilidad para caracterizar soportes mesoporosos organosilícicos, ya que además de identificar los grupos orgánicos que están presentes, evalúa en cierta forma la efectividad de la extracción del surfactante en el proceso de síntesis.

Procedimiento experimental

Los sólidos preparados fueron caracterizados estructuralmente mediante espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Las muestras se mezclaron con KBr (Sigma Aldrich grado FTIR) de concentración 5% en peso y se

prensaron para la obtención de pastillas. Posteriormente se analizaron en un espectrómetro FT-IR Shimadzu Mod. IRAffinity-1, en un intervalo de medida de 3400 - 4700 cm^{-1} , a una resolución de 2 cm^{-1} y 40 escaneos. Los datos fueron procesados en el Software IRsolutionTM.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Fundamentos

La microscopía electrónica de barrido conocida como SEM de acuerdo a sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy” es utilizada para estudiar la morfología superficial de sólidos y a su vez realizar un análisis químico superficial.

El análisis consiste en incidir en la muestra un haz de electrones de alta energía lo cual genera diversas interacciones. De estas interacciones surge la dispersión de un electrón debido a la colisión de un electrón del haz contra uno de las capas de la muestra; en consecuencia, la muestra queda parcialmente ionizada, provocando que un electrón de una capa superior, descienda para llenar ese hueco de energía, desprendiendo un fotón de rayos X, que luego son amplificados y detectados. El resultado que se obtiene es un escáner generado por la interacción de un haz de electrones que “barre” un área específica sobre la superficie de la muestra y proporciona información sobre la morfología superficial de la muestra.

La conducción es la principal característica que debe tener una muestra para ser analizada por este tipo de microscopía, ya que esta propiedad facilita la emisión de electrones. Para muestras que no son conductoras, esta se recubre con una pequeña capa metálica conductora como el oro o la plata.

Procedimiento experimental

Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para el análisis morfológico, las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en portamuestras de aluminio. Posteriormente se analizaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a distintos aumentos. Se utilizó

un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras. Las imágenes se procesaron en el Software InTouchScope™.

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Fundamentos

Esta técnica conocida mayormente como TEM del inglés “Transmission Electron Microscopy”, es utilizada para identificar fases cristalinas y la orientación que presenta el cristal en la dirección que se pueda estar observando. En los catalizadores permite observar la dispersión de la fase activa en un determinado soporte catalítico. La microscopía electrónica a alta resolución (HRTEM) puede estimar el tamaño de partículas metálicas y evaluar su dispersión.

La técnica consiste en el uso de un microscopio que inyecta electrones de muy alta energía a la muestra, estos electrones la atraviesan y al hacerlo algunos de ellos se difractan, lo cual genera un difractograma que puede ser transformado directamente en una imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

Procedimiento experimental

Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) realizada en un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL 2100 que funciona a 200 kV con filamento LaB6 (coeficiente de aberración esférica, $C_s = 0.5$ mm). Las micrografías fueron tomadas en modo de campo brillante. Antes del análisis, las muestras en polvo se dispersaron ultrasónicamente en alcohol isopropílico y luego algunas gotas de la suspensión obtenida se soportaron en rejillas de cobre recubiertas de carbono (3,05 mm de diámetro).

2.4 Evaluación catalítica

Los catalizadores sintetizados fueron evaluados catalíticamente en reacciones de HDO. Se empleó la molécula del vanillin como reactivo modelo representante del bio-aceite obtenido a partir de la pirolisis de biomasa. La fórmula química de la vainillina es $C_8H_8O_3$ cuyo nombre de acuerdo a la IUPAC es 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído. La Figura 2.3 muestra su estructura química.

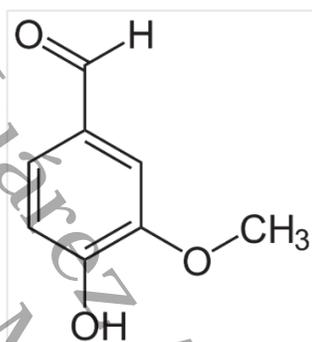


Figura 2.3: Estructura química de la molécula de Vanillin.

2.4.1 Activación de los catalizadores

Después del proceso de calcinación de soportes y catalizadores, estos materiales quedan aparentemente en “estado oxidado”, por lo que es necesario aplicar un proceso de activación que devuelva el carácter metálico o activo a los catalizadores. En particular, la activación de catalizadores consiste en la transformación de óxidos de platino a platino reducido o metálico. Para lograr la activación de los catalizadores fue necesario utilizar un sistema continuo de reducción con un controlador de flujo Matheson modelo 8270.

La activación se realizó pesando 0.15 g de catalizador con mesh 80-100 (tamaño de partícula de $\sim 165 \mu\text{m}$, para evitar control de reacción por fenómenos de difusión interna) y colocarlo sobre la placa porosa del reactor, posteriormente se conectó el sistema de conducción de gases y se ubicó en el horno de calentamiento donde se colocó el termopar. La reducción de la mezcla se llevó a cabo en atmósfera de H_2 , con un flujo constante de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. La velocidad de calentamiento fue desde

temperatura ambiente hasta 350 °C con una velocidad de 3 °C/min manteniendo esa temperatura por 1 h. Al finalizar la reducción se dejó enfriar el catalizador en el reactor para posteriormente recuperarlo en atmosfera inerte de nitrógeno. La Figura 2.4 muestra el equipo de reducción utilizado para la activación de catalizadores:



Figura 2.4: Sistema continuo de reducción de catalizadores.

2.4.2 Reacción HDO de vanillin

Los catalizadores activos fueron evaluados en la reacción de HDO de vanillin en un reactor por lotes (tipo Parr). Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Condiciones de operación para HDO de vanillin.

Presión	350 psi
Temperatura	150 °C
Velocidad de agitación	1030 rpm
Disolvente	150 mL etanol
Catalizador	0.15 g
Vainillina	0.50 g
Tiempo	4 h

Las reacciones de HDO, tal y como se aprecia en la Tabla 2.2, se efectuaron por 4 horas realizando muestreos de manera periódica, con intervalos de 15 minutos durante la primera hora de reacción y cada 30 minutos para las tres horas restantes. La toma de muestras se realizó con el fin de identificar el avance de la reacción a través del consumo de reactivo y la generación de diversos productos, lo cual servirá para poder determinar conversión y porcentajes de desoxigenación en la reacción. El reactor utilizado en las reacciones de HDO se muestra en la Figura 2.5



Figura 2.5: Reactor por lotes (tipo parr) utilizado para la reacción HDO de vanillin.

2.4.3 Análisis de productos de reacción

Para identificar y cuantificar los productos obtenidos, las muestras de reacción fueron analizadas por duplicado en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890^a. Las características del cromatógrafo se muestran en la Tabla 2.3. Los productos de reacción se identificaron por sus tiempos de retención y se utilizó el área de los picos cromatográficos para la determinación de la conversión, el rendimiento y la distribución del producto.

Tabla 2.3: Condiciones de operación para el análisis de productos de reacción.

Detector	Ionización de llama (FID)
Columna	HP-5 (no polar, 5% phenyl-95% methyl-polysiloxane).
Longitud de columna	30 m, 0.32 de diámetro y película de 0.25 μm

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de la síntesis de soportes y catalizadores, se procedió a caracterizar los materiales por diversas técnicas analíticas. La primera parte de este capítulo está orientado hacia la discusión de los resultados obtenidos. El objetivo de caracterizar los materiales catalíticos es conocer sus propiedades texturales y estructurales, y analizar el efecto de la incorporación de galio en la estructura de la SBA-15.

La segunda parte de este capítulo estará centrado en la evaluación catalítica de los materiales por reacciones de HDO de vanillin, donde se expondrá los resultados de conversión y porcentajes de desoxigenación para los catalizadores evaluados.

3.1 Fisorción de nitrógeno

El análisis de propiedades texturales de soportes y catalizadores se determinó mediante fisorción de nitrógeno. El área superficial y la distribución de tamaño de poros de los sólidos se determinó mediante los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barret-Joyner-Halenda), respectivamente.

3.1.1 Propiedades texturales de soportes

Los resultados de las propiedades texturales del soporte puro SBA-15 y de los soportes Ga-SBA-15 se presentan en la Tabla 3.1. El sólido de sílice mesoporosa SBA-15 exhibe propiedades texturales característico de materiales mesoporosos, teniendo áreas superficiales mayores a los $800 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro de $1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poro de 5.55 nm . Estos valores numéricos son similares a los reportados en estudios previos [76-79].

Para los soportes modificados con Ga (3, 5 y 10 % en peso) se puede observar que la adición de este metal modifico negativamente las propiedades texturales de los sólidos. Todos los materiales modificados con Ga presentaron disminución del área superficial lo cual está relacionado al posicionamiento del metal en la estructura.

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.1 se puede observar que el área superficial de los soportes modificados con Ga al 3, 5 y 10 % en peso disminuyen 28, 17 y 16.8 %, respectivamente, en relación al soporte puro. Esta disminución puede ser atribuida considerando la incorporación de Ga₂O₃ esencialmente no poroso dentro de la matriz del SBA-15, además hay que considerar que el radio iónico de Si es igual a 0.041 nm mientras que para el Ga su radio iónico es de 0.062, por lo que las partículas de este metal suelen ser más grandes que los poros del SBA-15 [80]. Para las muestras que tienen dominios de óxido de galio con menor contenido de Ga (3 % en peso) puede ser que los poros se encuentren parcialmente obstruidos, por tal motivo el área superficial disminuye considerablemente, mientras que para los soportes con Ga a 5 y 10 % en peso, al tener valores de área superficiales similares sugiere fuertemente la ausencia de poros obstruidos debido a las fases de Ga bien dispersas integradas en la matriz silíceo mesoporosa [74,77,80].

Tabla 3.1: Propiedades texturales de los soportes sintetizados.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SBA-15	819	1.05	5.55
Ga(3)-SBA-15	590	0.57	3.89
Ga(5)-SBA-15	676	0.92	5.80
Ga(10)-SBA-15	681	0.89	5.79

El volumen de poro (V_p), al igual que los valores de área superficial, disminuyeron al momento de la incorporación del óxido de galio en la estructura. La caída porcentual de V_p respecto al SBA-15 para los materiales que contienen 3, 5 y 10 % en peso de galio fue de 46, 12 y 15 %, respectivamente. Sin embargo, para los materiales que contienen 5 y 10 % en peso de galio sus propiedades de V_p aumentaron 61 y 56 % respecto al soporte que contiene solo 3 % de este metal.

El diámetro de poro de los soportes no presentó una variación significativa con respecto al soporte puro SBA-15, con la excepción del soporte Ga(3)-SBA-15 que mostró una disminución de diámetro de poro del 30 % respecto al SBA-15 puro. Los soportes de mayor contenido de Ga (5 y 10 % en peso) exhibieron un ligero incremento del diámetro de poro esto debido a la sustitución isomórfica que se presentó entre los átomos de Si y Ga. En esta línea, la inclusión de Ga (en coordinación tetraédrica) en la estructura mesoporosa bien ordenada del SBA-15 ha sido identificada (por espectroscopía de RMN de ^{71}Ga) y reportado por otros autores [101] al estudiar materiales tipo SBA-15 modificados con diversos contenidos de Ga y a partir de diferentes metodologías de síntesis [74,80,81].

De acuerdo a reportes en la literatura y a trabajos similares a este proyecto de investigación, la sustitución isomórfica que se presenta entre los átomos de Si y Ga se genera debido al arreglo geométrico que poseen los silicatos. Estos materiales están formados por cristales regulares, y a escala pequeña se puede observar que dichos cristales tienen una estructura en forma de tetraedro. Esta es la unidad elemental con la que se puede construir los edificios moleculares que forman el silicato. El tetraedro del silicato está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas. Cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas eléctricas negativas, entonces es necesario que cada átomo de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando esto último ocurre, entonces tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros mediante los enlaces tipo: ...-O-Si-O-Si-O-Si-O.... De esta manera es posible sustituir uno de los átomos de silicio por otro tipo de átomo, en este caso, átomos de galio. Este metal tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, lo cual deja una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, permitiendo que la unidad quede desequilibrada. Una propiedad general que tienen los silicatos es el poder sustituir el átomo central de Si por otro de menor carga como el galio (Ga^{+3}), generando una deficiencia de

carga positiva, o lo contrario, un exceso de carga negativa en el tetraedro, lo cual necesita atraer otros cationes para compensarse [74,80].

3.1.2 Propiedades texturales de catalizadores

Los valores de las propiedades texturales de los catalizadores de platino soportados en SBA-15 se muestran en la Tabla 3.2. La incorporación del platino en el material mesoporoso facilitó la disminución del volumen de N₂ adsorbido en el soporte, en consecuencia, el área superficial disminuyó respecto al SBA-15. El mismo comportamiento se puede visualizar con el volumen de poro y diámetro de poro. Este decrecimiento de propiedades texturales puede ser atribuido al bloqueo de los poros por deposición. El catalizador Pt(1.5)/SBA-15, de acuerdo a la Tabla 3.2, aumenta sus propiedades respecto al catalizador que contiene 1 % en peso de Pt, lo que sugiere que la adición de Pt pudo generar un ligero incremento del área superficial, que puede deberse a la cantidad suficiente de platino que hay en el catalizador, lo cual favorece a la capacidad del platino de incorporarse parcialmente en la estructura del soporte SBA-15 [5,82].

Tabla 3.2: Propiedades texturales de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SBA-15	819	1.05	5.55
Pt(0.5)/SBA-15	684	0.86	5.58
Pt(1)/SBA-15	609	0.68	4.8
Pt(1.5)/SBA-15	642	0.84	5.4

La Tabla 3.3 presenta los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores de platino soportados en SBA-15 y modificados con galio al 3, 5 y 10 %. Se puede apreciar que el área superficial de las muestras con el mayor contenido de Ga se vio ligeramente afectado por la deposición de Pt, lo que sugiere una

disminución de la obstrucción de los poros portadores [5]. El diámetro de poro solo se incrementa en el catalizador Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15, que probablemente se deba a la longitud de enlaces largos de Ga-O que existen en la estructura del soporte.

Tabla 3.3: Propiedades texturales de los catalizadores de Pt soportados en Ga-SBA-15.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
SBA-15	819	1.05	5.55
Pt(1)/Ga(3)-SBA-15	722	0.61	4.03
Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15	633	0.53	4.00
Pt(1)/Ga(5)-SBA-15	738	0.80	4.71
Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15	580	0.68	5.39
Pt(1)/Ga(10)-SBA-15	625	0.66	4.84
Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15	559	0.61	4.66

3.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para soportes

La Figura 3.1.a muestra las isotermas de adsorción-desorción de los soportes sintetizados. Tanto el soporte puro, así como los sólidos modificados con Ga (excepto el material con el menor contenido de Ga) presentaron isotermas de adsorción de N₂ tipo IV de acuerdo a la clasificación que proporciona la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [83]. Estos perfiles presentados son típicos de matrices mesoestructuradas que contienen poros cilíndricos uniformes. El ciclo de histéresis que muestran las isotermas es de tipo H1 (excepto el material con el menor contenido de Ga) formado en P/P₀ 0.55 a 0.85 (intervalo que es característico de materiales mesoporosos ordenados con una estructura hexagonal 2D y mesoporos altamente uniformes que tienen cierta forma y tamaño). La forma

de los bucles de histéresis de Ga(3)-SBA-15 fue intermedia entre los tipos H1 y H2, probablemente a la influencia de algunos dominios segregados de Ga_2O_3 [77,78,79].

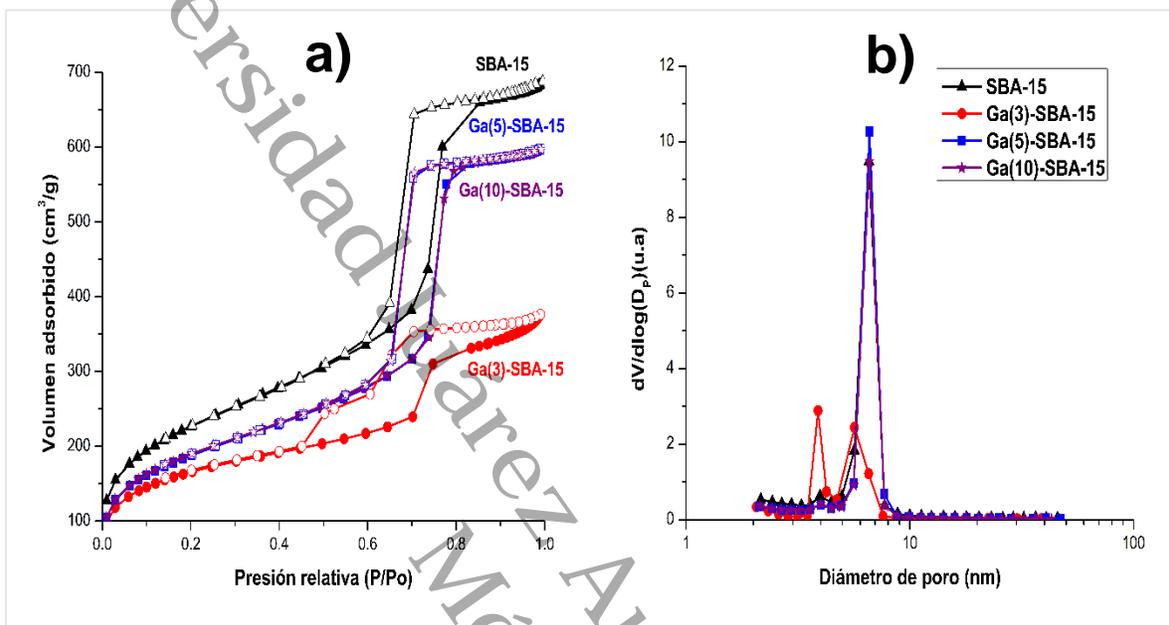


Figura 3.1: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los soportes SBA-15, Ga(3)-SBA-15, Ga(5)-SBA-15 y Ga(10)-SBA-15.

Para las isotermas tipo IV se pueden identificar tres etapas: i) en $P/P_0 < 0.1$ la adsorción de microporos con nitrógeno ii) en P/P_0 0.45 a 0.85 la formación de monocapa-multicapa en la superficie y iii) la condensación capilar dentro de los mesoporos que está indicada por la curvatura que se genera en el intervalo de P/P_0 de 0.45 a 0.85. La pendiente que se forma en esta etapa sugiere un sistema de tamaño de poros uniforme [78,79].

En todos los soportes que contienen Ga se puede apreciar la disminución del volumen de adsorción de nitrógeno respecto al SBA-15. Esto podría ser atribuido, tal y como se mencionó con anterioridad, a la incorporación de Ga_2O_3 dentro de la matriz del SBA-15. En consecuencia, el resultado se refleja en un decremento de las propiedades texturales, tal y como se apreció en la Tabla 3.1. Por otra parte, también se puede apreciar que en todos los soportes el volumen de adsorción de

nitrógeno inicia a bajas presiones ($\sim 100 \text{ cm}^3/g$), esto se debe a la adsorción de la monocapa en micro y mesoporos [73,76-78,82,84,85].

La distribución de tamaños de poros (Figura 3.1b) de los soportes que contiene Ga al 5 y 10 %, respectivamente, mostraron máximos de alrededor de 5.8 nm (Tabla 3.1), valor similar a los del SBA-15 puro. Este comportamiento puede indicar que existe una integración eficiente de iones Ga^{+3} en las paredes de la red mesoporosa silícea. Para el sólido binario que tiene el contenido de Ga más bajo presentó un diámetro de poros inferior ($\sim 3.89 \text{ nm}$), lo que sugiere la deposición de segregados de Ga dentro de los poros de SBA-15 [74,76-78].

Todos los soportes presentaron diámetros de poros característico de materiales mesoporosos, ya que de acuerdo a la clasificación que proporciona la IUPAC, para este tipo de materiales deben oscilar entre 2 y 50 nm [5]. Cabe mencionar que los datos que se utilizaron para realizar las gráficas de distribución de tamaño de poro corresponden a datos de la curva de desorción debido a que reflejan el volumen real del poro.

3.1.4 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para catalizadores

La Figura 3.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores de platino soportados en SBA-15, así como su respectiva gráfica de distribución de tamaños de poro. Estos catalizadores presentaron isotermas de adsorción de N_2 tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [83] con ciclo de histéresis tipo H1. En cada uno de los catalizadores se puede observar que la presión parcial de cierre inferior del circuito de histéresis es similar a la del SBA-15 puro. Bajo este razonamiento, cambios similares en el cierre de la histéresis de los catalizadores de Pt/SBA-15 sugieren fuertemente la presencia de partículas de metales nobles dentro de la matriz silícea mesoporosa. Después de la carga de Pt en el área de superficie del SBA-15, el volumen de poro disminuyó significativamente ($\sim 20 \%$, Tabla 3.2) [5,82]. Como estas pérdidas fueron mucho más alta de lo esperado (considerando la deposición de fases no porosas que podrían indicar una baja dispersión de Pt provocando la obstrucción parcial de los poros de la red silícea),

entonces se prosiguió a buscar en la literatura reportes similares para este caso y se encontró [114] que la impregnación de Pt (1.3 % en peso) mediante el llenado de poros en SBA-15 podría provocar que los sólidos soportados tengan un tamaño de partícula bastante grande (~ 21 nm), lo cual conlleva a que las propiedades texturales de los sólidos disminuyan considerablemente por la porosidad ocluida.

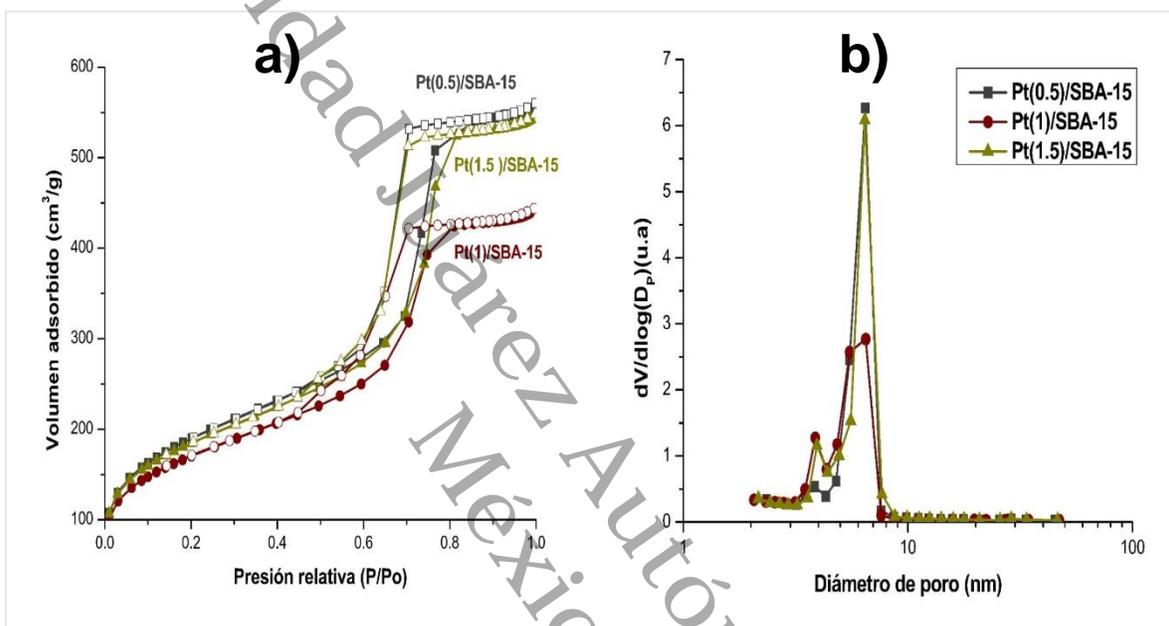


Figura 3.2: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/SBA-15.

Los perfiles de distribución de tamaño de poro correspondientes (Figura 3.2b) presentaron contribuciones de poros más pequeños en cuanto a los del portador silíceo no impregnado que podría racionalizarse considerando la presencia de algunos cristales de Pt dentro de la red porosa del portador [5,73].

Las Figura 3.3 presenta las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores de platino soportados en los materiales mesoporosos Ga(3)-SBA-15, así como sus respectivas gráficas de distribución de tamaños de poros. Se observó que los catalizadores modificados con Ga al 3.0 % conservan un perfil similar a la de su correspondiente soporte, lo cual indica que presenta isothermas tipo IV, con bucles de histéresis intermedia entre los tipos H1 y H2, atribuido a posibles segregados de Ga_2O_3 .

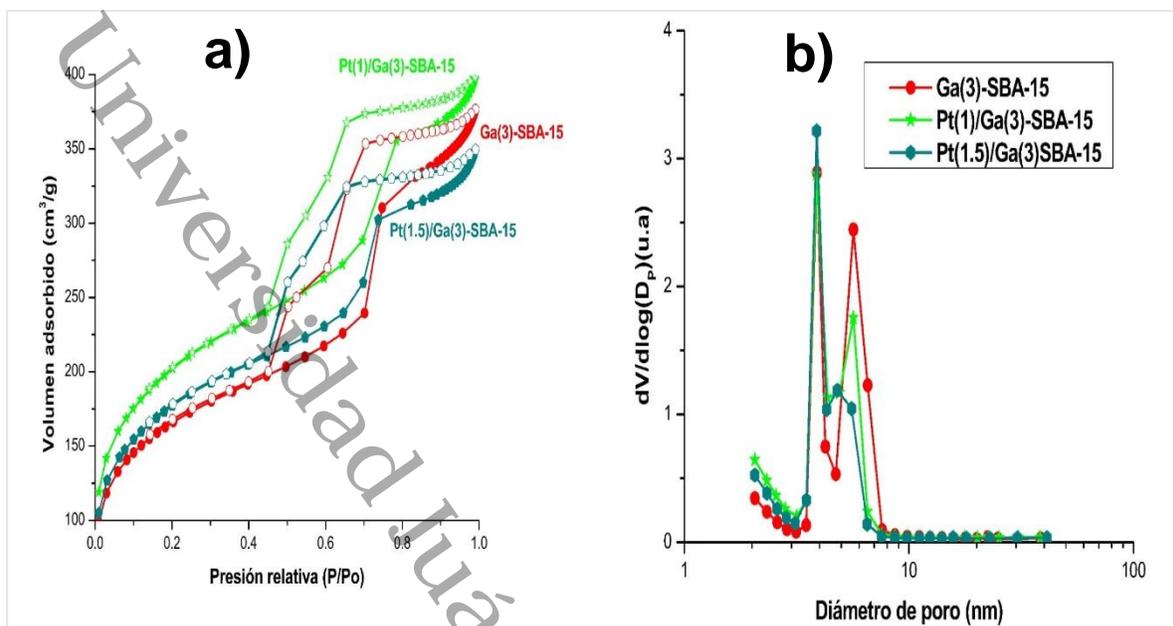


Figura 3.3: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(3)-SBA-15.

Se puede comprobar que a medida que la concentración de Pt fue mayor el volumen adsorbido de nitrógeno disminuyó, lo cual se comprueba con las áreas superficiales obtenidas de estos catalizadores (Tabla 3.3). Aunque cabe resaltar que las propiedades texturales se vieron favorecidas al momento de añadir Pt al soporte, ya que el soporte Ga(3)-SBA-15 tiene menor área superficial que los catalizadores de Pt/Ga(3)-SBA-15 (Tabla 3.1). De acuerdo a los perfiles de distribución de tamaños de poros (Figura 3.3b), estos oscilaron entre los 4 y 6 nm y una pequeña cantidad de poros tienden a incrementar arriba de los 6 nm [5,73,74].

Las isothermas de adsorción de N₂ y gráficas de distribución de tamaños de poros para los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con galio al 5 y 10 % en peso se presentan en la Figura 3.4 y 3.5. De forma análoga a los catalizadores de Pt/SBA-15, estos presentaron isothermas de adsorción de N₂ tipo IV con ciclo de histéresis tipo H1. La distribución del tamaño de los poros oscila ~7 nm para los catalizadores modificados con Ga al 5 % en peso (Figura 3.4b) mientras que para los catalizadores de mayor contenido de Ga la distribución de tamaños de

poros oscila entre los 5 y hasta los 8 nm, siendo más abundantes a 7 nm (Figura 3.5b) [5,73,74].

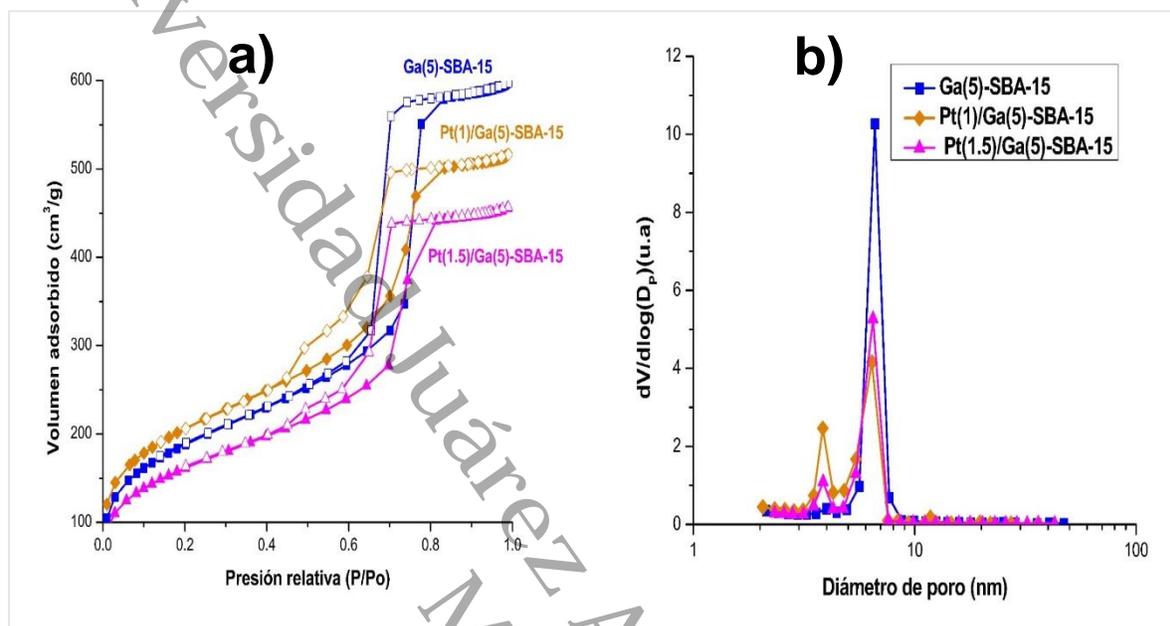


Figura 3.4: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(5)-SBA-15.

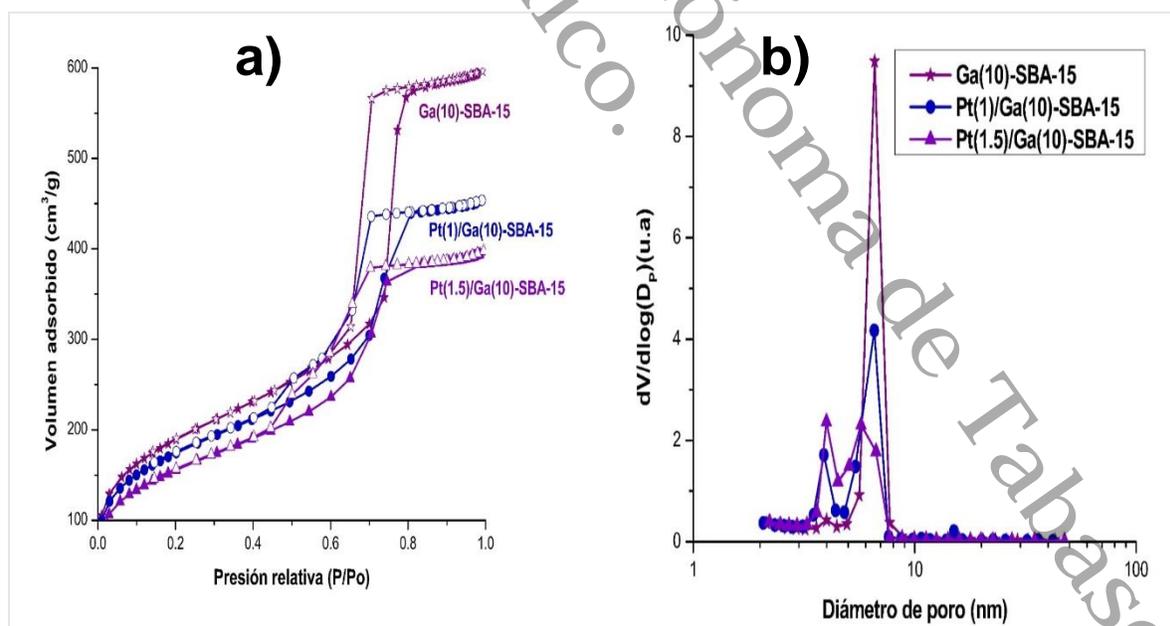


Figura 3.5: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poros (b) de los catalizadores Pt/Ga(10)-SBA-15.

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

3.2.1 DRX de los soportes

Se obtuvieron los difractogramas a alto ángulo de los soportes SBA-15 y Ga-SBA-15 a todos los contenidos nominales. En la Figura 3.6 se muestran los patrones DRX en ángulo alto 2θ de los soportes sintetizados.

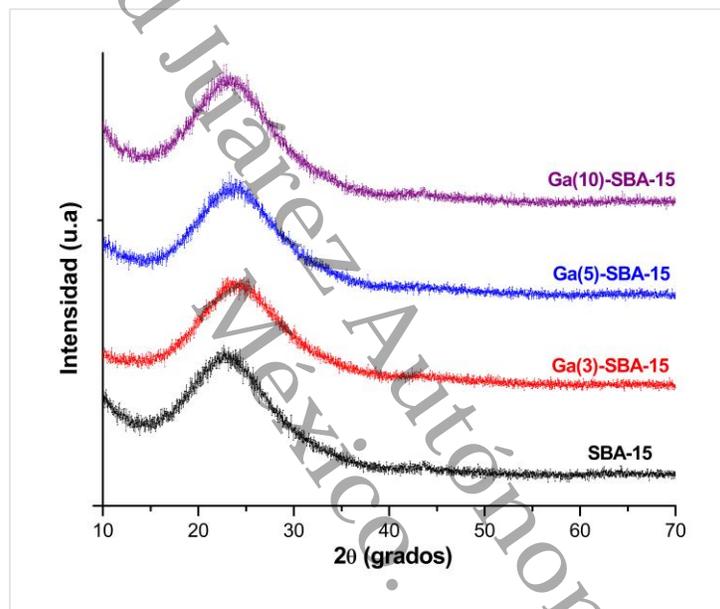


Figura 3.6: Difractogramas de los soportes sintetizados.

En todos los patrones de difracción se evidencia la presencia de un pico amplio que se extiende desde los 15° hasta los 37° resaltando la intensidad a los 23° , lo cual se atribuye a la sílice amorfa que constituye las paredes del SBA-15. Para los soportes modificados con galio no se observaron reflexiones relacionadas con los dominios definidos de Ga_2O_3 en ningún soporte binario, lo cual señala la ausencia de cristales de óxido de galio definidos. Este hecho sugiere una buena integración de las especies de Ga^{+3} en las paredes de la red de óxido de silicio tetraédrico mesoporoso. Por el contrario, de acuerdo a reportes en la literatura, se han encontrado reflexiones correspondientes a los cristales de Ga_2O_3 [80] en el caso de

muestras en las que se depositó Ga al 10 % en peso (a través del nitrato correspondiente como precursor) pero utilizando métodos de impregnación en una matriz SBA-15 ya preparada [74,80,86-89].

Cabe recalcar que mediante DRX a alto ángulo solo es posible determinar que la estructura mesoporosa se conserva a pesar de la incorporación de galio hasta una concentración del 10 % de este elemento. Para evidenciar el tipo de estructura de los materiales mesoporosos es necesario apoyarse de las microscopias electrónica de barrido y de transmisión, las cuales serán abordadas en el apartado 3.4 y 3.5, respectivamente [73].

3.2.2 DRX de los catalizadores

En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas para los catalizadores de platino soportados en SBA-15.

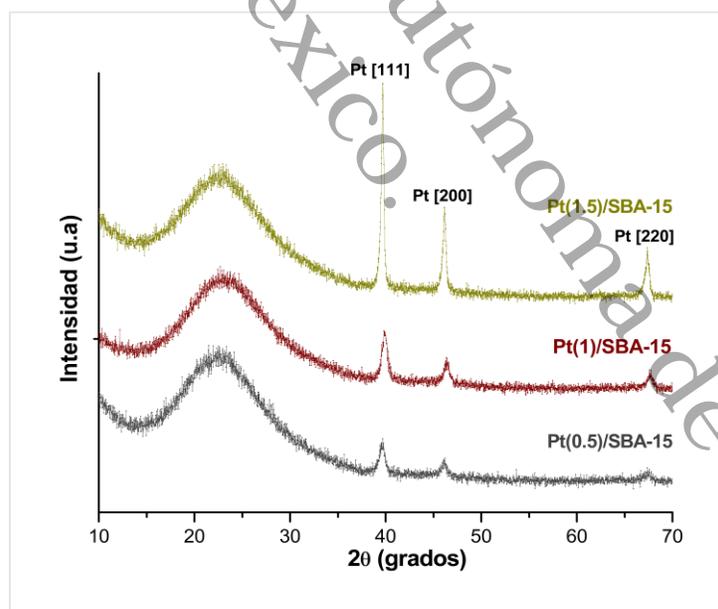


Figura 3.7: Difractogramas de los catalizadores de Pt/SBA-15.

Se puede apreciar que la carga del platino no generó cambios significativos en las propiedades estructurales del soporte, ya que se sigue conservando el pico desde

los 15° hasta los 37° característico de materiales de silicio amorfos, lo cual sugiere que la estructura se mantuvo después de la carga del metal. Además de este pico, se pueden observar 3 picos más característicos de Pt metálico a valores de 2θ de 39.67° , 46.28° y 67.30° , asignados a distancias interplanares de (111), (200) y (220) correspondiente a facetas de Pt metálico cúbico centrado en la cara (PDF 01-087-0640). Inesperadamente, no se encontraron especies de PtOx. Este hallazgo de Pt reducido en muestras calcinadas (ver sección 2.2, impregnación de Pt) soportado en SBA-15 ya ha sido reportado (según lo determinado por XPS) por otros autores en el pasado [5], aunque no se dio ninguna explicación para este caso. Los restos orgánicos que podrían estar presente en los materiales mixtos pudieron desempeñar un papel determinante para este hecho. De hecho, los residuos orgánicos de los alcóxidos de Si utilizados durante la síntesis de SBA-15 y la correspondiente síntesis de sólidos modificados con Ga generalmente pueden permanecer ocluidos en los materiales calcinados [111]. Esas especies orgánicas podrían contribuir a la reducción de Pt durante la calcinación. Este proceso ya ha sido aplicado con éxito por otros como reductores de metales nobles [112].

La Figura 3.8 muestra los difractogramas de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con galio a 3, 5 y 10 %, respectivamente. Al igual que los catalizadores Pt/SBA-15 se puede observar una reflexión 2θ a los 23° correspondiente a la sílice amorfa. Asimismo, también se presentaron picos característicos de Pt metálico a 39.67° , 46.28° y 67.30° respectivamente, y a como era de esperarse [74,86,90].

Para todos los catalizadores se pueden observar picos de difracción bien definidas, estrechas y relativamente intensos y agudos. De acuerdo a reportes en la literatura, se ha comprobado que cuando el pico de difracción es estrecho se debe a la poca dispersión del metal en la estructura, en consecuencia, las partículas metálicas son de gran tamaño. En cambio, cuando el pico de difracción es ancho se apunta a una elevada dispersión de partículas de Pt distribuido en todo el soporte y los tamaños de partículas suelen ser más pequeños.

De acuerdo a las Figura 3.7 y 3.8 se puede ver que, al presentarse picos estrechos de Pt, las partículas de este metal tienen una baja dispersión en el soporte, lo cual

indica que dichas partículas se aglomeraron en cierta zona de la superficie del soporte y sus tamaños aumentaron [99-94].

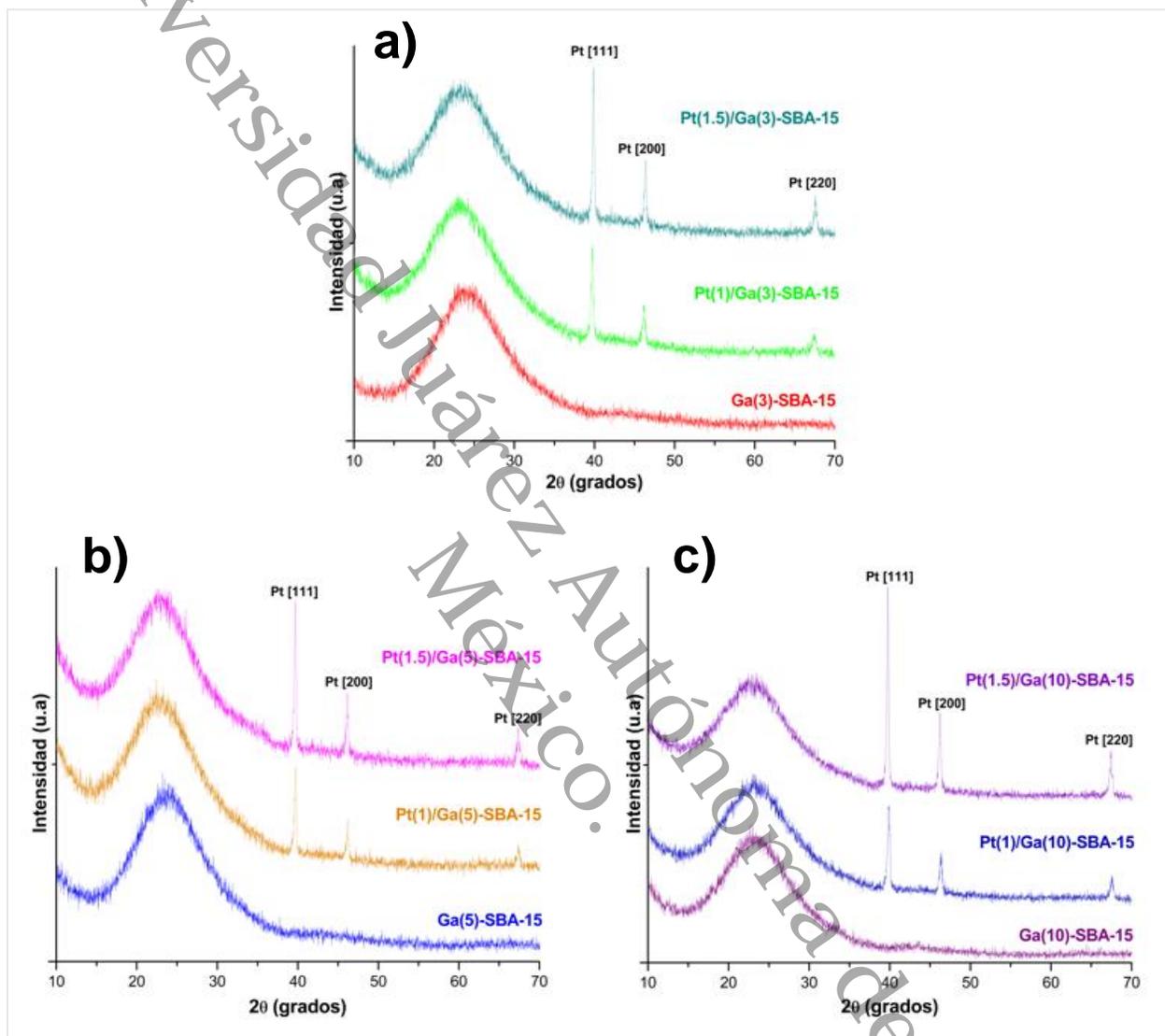


Figura 3.8: Difractogramas de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con a) Ga(3), b) Ga(5) y c) Ga(10)

Por lo otro lado, la intensidad de los picos de Pt mayormente están relacionados con la concentración del metal, es decir, a medida que la concentración del metal es mayor la intensidad del pico debe ser mayor, tal y como se muestra en la Figura 3.7 y 3.8 [90-94].

La Tabla 3.4 presenta los tamaños de cristales correspondiente para los catalizadores soportados en SBA-15 y Ga-SBA-15. Los cálculos para su determinación se realizaron por medio de la ecuación de Scherrer [95] y para el pico más intenso ($2\theta=39.67^\circ$).

Tabla 3.4: Tamaño de partícula de los catalizadores de Pt sintetizados.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)
Pt(0.5)/SBA-15	7.78
Pt(1.0)/SBA-15	8.58
Pt(1.5)/SBA-15	18.85
Pt(1)/Ga(3)-SBA-15	16.39
Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15	23.33
Pt(1)/Ga(5)-SBA-15	20.64
Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15	24.04
Pt(1)/Ga(10)-SBA-15	18.77
Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15	26.69
Pt(1)/Ga(20)-SBA-15	21.77
Pt(1.5)/Ga(20)-SBA-15	23.93

De acuerdo a los resultados obtenidos, el tamaño del cristal de Pt en el soporte sílice puro aumento de 7.78 a 18.85 nm con cargas de Pt de 0.5 a 1.5 % en peso. Otros autores [113] han reportado valores similares a los obtenidos en esta investigación con muestras que contienen 4 % en peso de Pt atribuyendo una baja interacción de especies depositadas con grupos silanol en la superficie de la sílice. Además de la baja dispersión de Pt después de la impregnación, también pudo producirse sinterización de partículas metálicas durante la recalcinación a altas temperaturas. De esta manera es posible justificar la pérdida significativa de áreas superficiales de los sólidos soportados en SBA-15 puro, ya que las dimensiones de

los cristales de Pt eran claramente lo suficientemente grandes como para tapar algunos poros ($D_p \sim 5.8$ nm, Tabla 3.2) del SBA-15 puro.

La adición de Ga en la matriz de la SBA-15 fue perjudicial en la dispersión de Pt comparados con la SBA-15 pura (Tabla 3.4). Para los materiales con 1 % en peso de Pt, el tamaño de cristal aumentó de 8.58 (en soporte SBA-15 puro) a 18.77 nm en el sólido de mayor contenido de Ga. Aunque esto podría atribuirse a un área superficial mucho más baja respecto al soporte SBA-15 puro (por ejemplo, 681 contra 819 m^2/g correspondiente a los materiales con 10 % en peso de Ga y el sólido puro SBA-15). Está claro que la modificación con Ga no alteró favorablemente las propiedades superficiales de los óxidos mixtos obtenidos. Al contrario de lo esperado, la incorporación de Ga en coordinación tetraédrica en la matriz de SBA-15 resultó en una mejor dispersión para especies de vanadio, de acuerdo a lo reportado por otros autores [80], lo que se atribuye a un mejor anclaje de esas especies en un soporte mucho más ácido. Vale la pena señalar que el método de incorporación de Ga utilizado en esta investigación probablemente podría desempeñar un papel decisivo en la dispersión de metales nobles. Se requiere mayores trabajos en este punto para dilucidar la razón detrás del comportamiento observado. De manera similar, el método de síntesis de catalizadores de Pt pudo influir en la obtención de partículas de gran tamaño, ya que este método se caracteriza por permitir una mayor distribución externa de las partículas de Pt sobre la superficie de los soportes, en consecuencia, se encuentra con mayor disponibilidad en la superficie del sólido. De esta manera también es posible explicar las señales muy intensas mostradas en los difractogramas de las Figuras 3.7 y 3.8. No sucede lo mismo si se aplica un método *in situ* donde el Pt, de acuerdo a lo reportado en la literatura, probablemente se incorpora a la estructura del material mesoporoso, en consecuencia, es más difícil encontrarlo disponible en la superficie y sus picos en los difractogramas son menos intensos y estrechos [73].

3.3 Análisis de espectroscopia vibracional FT-IR

3.3.1 FT-IR de soportes

La Figura 3.9 se presenta el espectro FTIR del soporte SBA-15 y de los soportes Ga-SBA-15 en un intervalo de número de onda desde 4000 hasta 370 cm^{-1} .

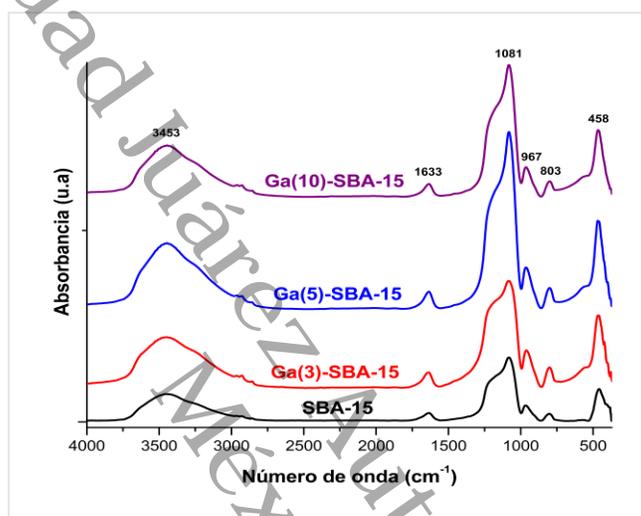


Figura 3.9: Espectro FT-IR de los soportes SBA-15 y Ga-SBA-15.

La banda ancha centrada alrededor de 3453 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión y estiramiento de moléculas del agua fisisorbida en el material. La segunda banda a 1633 cm^{-1} podría estar relacionada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H en grupos OH. Las adsorciones a 2970 y 2857 cm^{-1} están relacionadas con el modo de estiramiento degenerado $-\text{CH}_3$ y las vibraciones de estiramiento $-\text{CH}_2$, respectivamente, lo cual indican la presencia de residuos orgánicos de alcóxido de Si utilizados durante la síntesis de soportes. Como se mencionó en la sección anterior (3.2, Difracción de rayos X), estos residuos orgánicos pudieron contribuir a reducir las especies de Pt depositadas en los sólidos preparados. La banda a 1081 cm^{-1} se atribuye a los modos de estiramiento asimétrico Si-O-Si, superpuesto con las vibraciones de los enlaces Si-O-C, C-O-C y Si-C mientras que las bandas a 803 y 458 cm^{-1} se originaron por modos de estiramiento simétricos de enlaces Si-O-Si y

O-Si-O. La banda a 967 cm^{-1} está atribuida con las vibraciones de estiramiento de grupos silano Si-OH en la superficie de la muestra y los enlaces de vibración de estiramiento C-O. No se pudieron establecer absorciones correspondientes a los dominios de Ga_2O_3 , de acuerdo a lo encontrado por DRX.

3.3.2 FT-IR de catalizadores

En la Figura 3.10 se observan los espectros FTIR de los catalizadores de Pt/SBA-15 y para los catalizadores de Pt(1.5)/Ga-SBA-15. Se puede observar que el catalizador de Pt(1)/SBA-15 muestra una disminución en la banda a 3453 cm^{-1} respecto a los otros catalizadores, lo que indica que el agua adsorbida disminuyó después de la carga del metal [92].

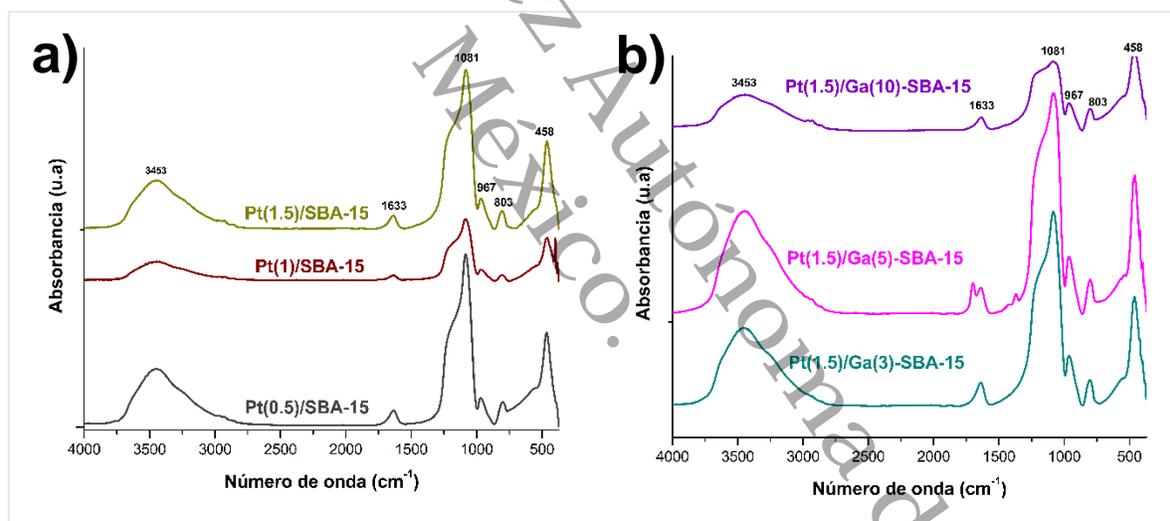


Figura 3.10: Espectro FT-IR de a) Catalizadores de Pt/SBA-15 y b) catalizadores de Pt(1.5)/Ga-SBA-15.

La figura 3.10.b pone en manifiesto que todas las bandas que se presentan son características del SBA-15, lo cual indica que los catalizadores no sufrieron cambios significativos en su estructura después de la adición del galio y platino [62,92,97,98].

3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido de los soportes

Las micrografías de los soportes SBA-15 y Ga(10)-SBA-15 se presentan en las Figura 3.11 y 3.12, respectivamente, con una magnificación de 5,000 y 10,000x, respectivamente.

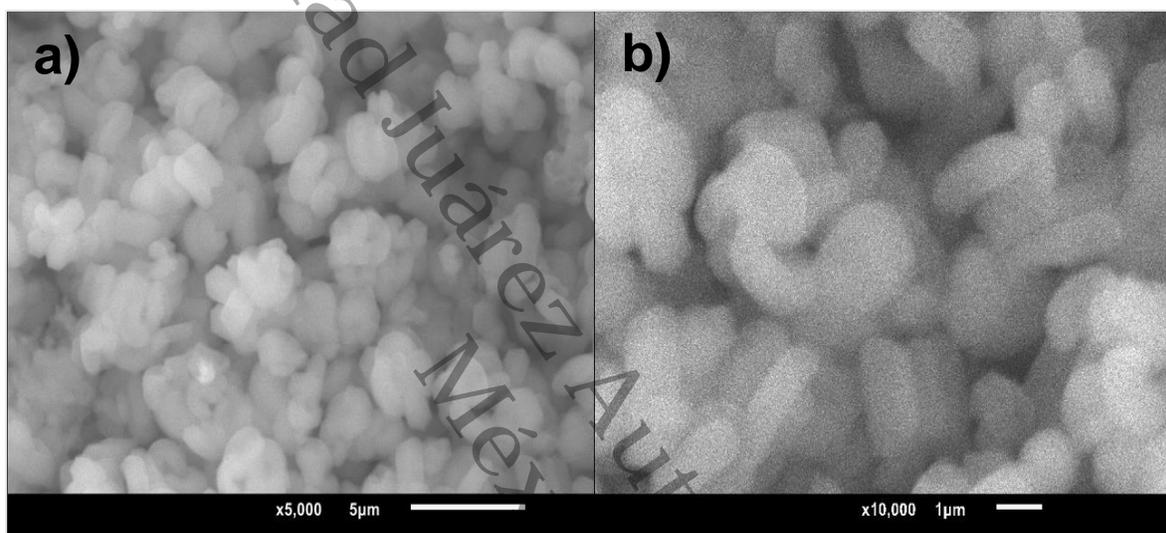


Figura 3.11: Morfología correspondiente a las partículas del soporte SBA-15.

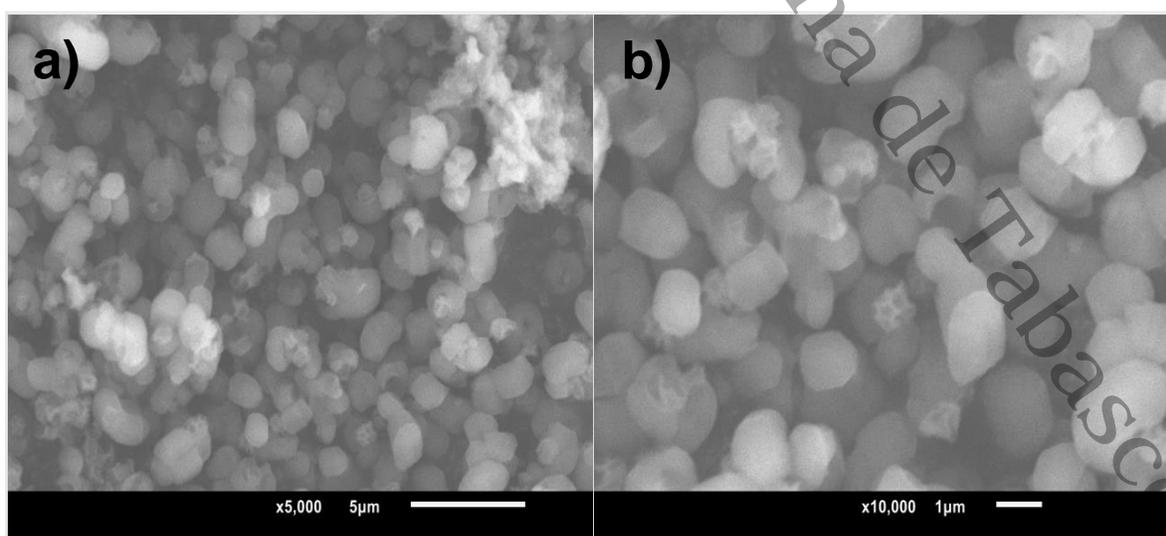


Figura 3.12: Morfología correspondiente a las partículas del soporte Ga(10)-SBA-15.

En la Figura 3.11a se puede apreciar la morfología del SBA-15 en formas de esfera y de bastón, así como también partículas amorfas, lo cual ya ha sido reportado por otros autores en la literatura. La morfología del SBA-15 exhibió partículas de alrededor de 3-4 μm de diámetro formadas por numerosas plaquetas hexagonales aglomeradas de 800-1000 nm (no mostradas) completamente similares a las reportadas previamente. Se evidenciaron plaquetas lisas de muy corta longitud en dirección axial [73,92,99,100].

Las imágenes SEM del soporte Ga(10)-SBA-15 fueron analizadas para observar si la estructura del soporte puro cambia después de la incorporación de los heteroátomos de galio (ver Figura 3.12). Se optó por analizar el de mayor contenido de galio. En el material se pudo observar (Figura 3.12a) una morfología similar a la del SBA-15, lo cual se podría interpretar que la incorporación del galio en la SBA-15 no tiene un efecto evidente sobre la morfología macroscópica del soporte [101]. La Tabla 3.5 presenta el análisis elemental SEM-EDS del soporte puro SBA-15, mientras que en la Tabla 3.6 para los soportes modificados con galio. Esta técnica permite determinar el porcentaje en peso de los elementos que se encuentran en los soportes y catalizadores en un área específica del material. En el soporte SBA-15 el oxígeno predomina como elemento abundante con un porcentaje en peso de 45.19 %, lo cual es explicable debido a que el soporte se encuentra oxidado después de realizarse el proceso de calcinación en la síntesis.

Tabla 3.5: Análisis EDS del soporte puro SBA-15.

SBA-15	
<i>Elemento</i>	<i>% masa</i>
C	15.86
O	45.19
Si	38.95
Total	100.00

En los soportes modificados con galio (ver Tabla 3.6) se puede ver que ninguno de los materiales contiene una cantidad similar de galio a la suministrada en el proceso de síntesis, esto puede atribuirse a que probablemente el galio no se ve cuantificado por esta técnica, ya que se ha reportado en trabajos previos que solo una pequeña cantidad de galio se encuentra incorporado en la superficie del material, mientras que la mayor cantidad de este metal se encuentra en coordinación tetraédrica con el Si [62,97,101].

Tabla 3.6: Análisis EDS de los soportes Ga-SBA-15.

Ga-SBA-15			
Ga(3)-SBA-15		Ga(5)-SBA-15	Ga(10)-SBA-15
<i>Elemento</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>
C	15.00	15.31	14.13
O	47.98	44.95	43.39
Si	36.97	39.67	42.38
Ga	0.05	0.07	0.10
Total	100.00	100.00	100.00

3.4.2 Microscopia electrónica de barrido de los catalizadores

En la Figura 3.13 se muestran las imágenes SEM de los catalizadores de platino soportados en SBA-15 sintetizados por el método de impregnación. El platino, metal que se impregno en la estructura, como fue incorporado de manera externa al soporte no modifica aparentemente la estructura del material mesoporoso, ya que es posible observar partículas con una forma predominante de tipo esferas y de bastón, similares a la del SBA-15 puro [73,92,97].

La Tabla 3.7 muestra el análisis elemental por EDS de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15. El contenido de Pt obtenido es similar al deseado en los catalizadores de menor y mayor contenido, sin embargo, en el catalizador que contiene 1 % de Pt de acuerdo a este análisis solo se reporta un contenido de este

metal del 0.66 %. Las diferencias de porcentajes pueden ser atribuidos a la pérdida del metal durante el proceso de impregnación [97].

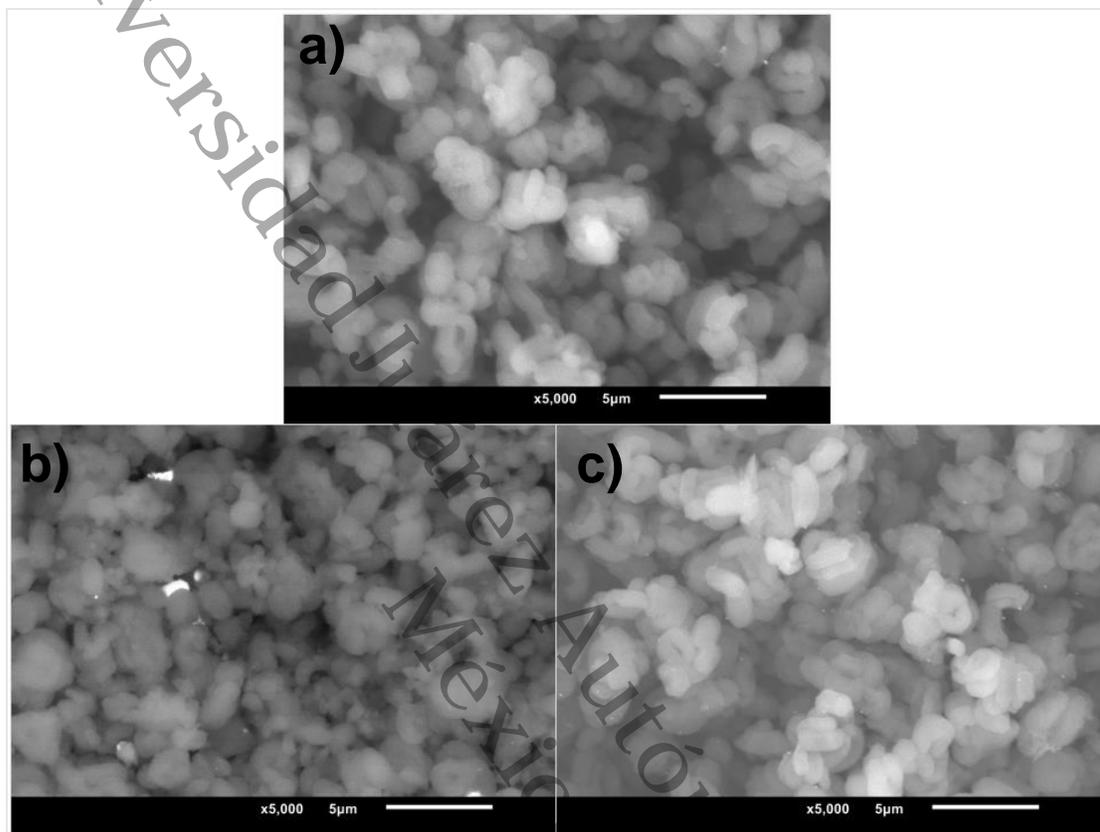


Figura 3.13: Micrografías de los catalizadores obtenidos a) Pt(0.5)/SBA-15, b) Pt(1)/SBA-15 y c) Pt(1.5)/SBA-15.

Tabla 3.7: Análisis EDS de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15.

Pt/SBA-15			
	Pt(0.5)/SBA-15	Pt(1)/SBA-15	Pt(1.5)/SBA-15
<i>Elemento</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>
C	10.41	10.24	10.12
O	51.59	43.12	39.05
Si	37.59	45.98	49.28
Pt	0.41	0.66	1.55
Total	100.00	100.00	100.00

La Figura 3.14 muestra las imágenes SEM para los catalizadores de Pt que fueron soportados en SBA-15 y modificados con diversos contenidos de galio con una magnificación de 5,000x.

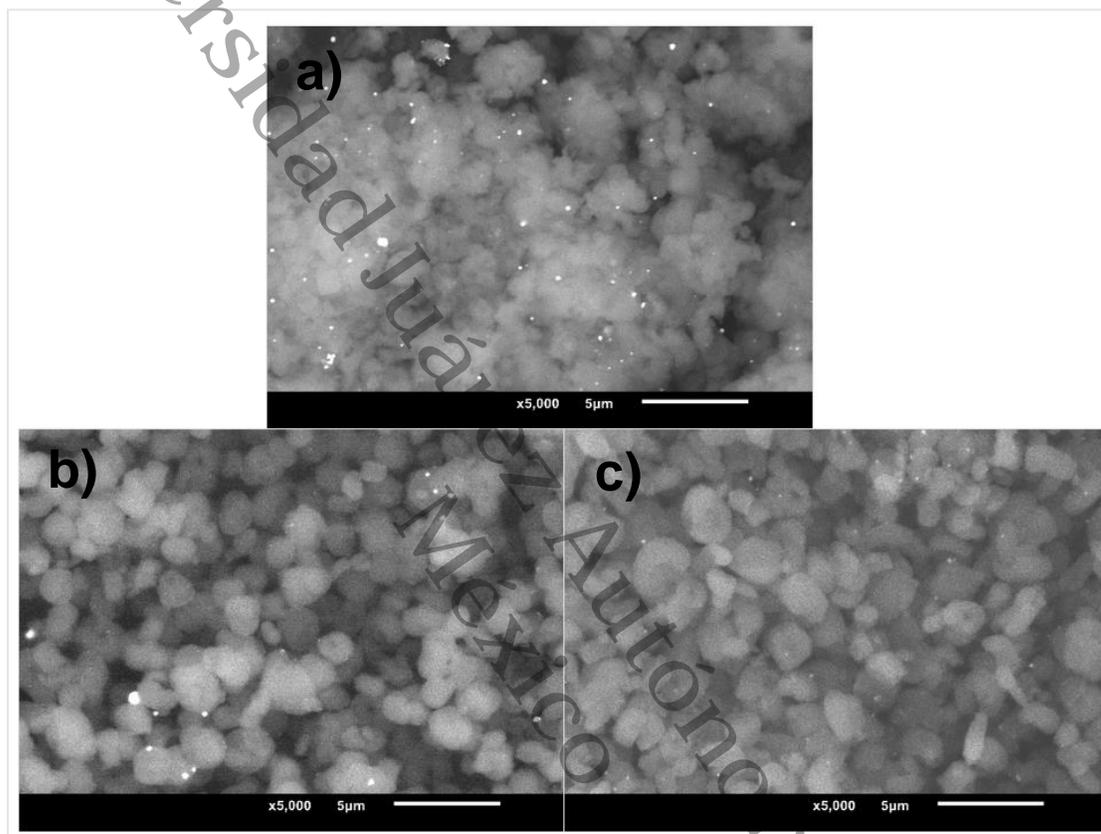


Figura 3.14: Micrografías de los catalizadores obtenidos a) Pt (1.5)/Ga(3)-SBA-15 , b) Pt 1.5/Ga(5)-SBA-15 y c) Pt 1.5/Ga(10)-SBA-15.

De igual manera que los catalizadores anteriores, se puede observar que la estructura del SBA-15 no se modifica considerablemente, aunque si existen algunas deformaciones en ciertos puntos, por ejemplo, puede apreciarse que estos materiales están constituidos por aglomerados más pequeños de forma similar a los observados en el caso del SBA-15. Es más que evidente que el Ga estaba integrado en la matriz de sílice tetraédrica, por lo que probablemente los cationes de Ga^{+3} (del nitrato correspondiente utilizado) se incorporaron al SBA-15 debido al mecanismo de síntesis presentado [73,92,102,103].

En las micrografías de la Figura 3.14 puede observarse puntos de brillo debido a los cristales de Pt generados atestiguando claramente partículas de metales nobles de baja dispersión.

El análisis elemental EDS de los catalizadores de la Figura 3.14 se presentan en la Tabla 3.8. La cantidad de platino promedio que tienen los catalizadores es de 1.31 %, abajo del nivel deseado que es 1.5 %, aunque cabe mencionar que este tipo de análisis es muy puntual por lo que los porcentajes mostrados solo corresponden a una sección específica de todo el material catalítico. De igual manera puede apreciarse que el contenido de galio es demasiado pequeño a lo suministrado en el método de síntesis, lo cual es atribuido a la nula o poca cantidad de galio que hay en la superficie del material [62,97].

Tabla 3.8: Análisis EDS de los catalizadores de Pt/Ga-SBA-15.

Pt/Ga-SBA-15					
Pt (1.5)/Ga(3)-SBA-15		Pt (1.5)/Ga(5)-SBA-15		Pt (1.5)/Ga(10)-SBA-15	
<i>Elemento</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>	<i>% masa</i>
C	14.27	16.47		13.21	
O	45.85	50.04		51.80	
Si	38.54	32.07		33.57	
Ga	nd	0.02		0.17	
Pt	1.34	1.40		1.25	
Total	100	100		100	

3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para corroborar que los soportes tienen una estructura característica de materiales mesoporos SBA-15 se realizó análisis de microscopía electrónica de transmisión para algunos soportes. De igual manera se analizaron algunos catalizadores para verificar si la estructura del SBA-15 se conserva después de la adición del platino.

3.5.1 Microscopía electrónica de transmisión de soportes

La Figura 3.15 muestra las imágenes TEM del soporte SBA-15 puro a 500 y 200 nm, respectivamente. Se puede apreciar que el sólido mesoporoso SBA-15 presenta una estructura hexagonal plana y altamente ordenada, además de observarse canales mesoporosos cilíndricos uniformes, lo cual demuestra la existencia de una estructura hexagonal 2D de simetría espacial $p6mm$. De esta manera se confirma que la síntesis del soporte SBA-15 se realizó de manera correcta [81,96,104].

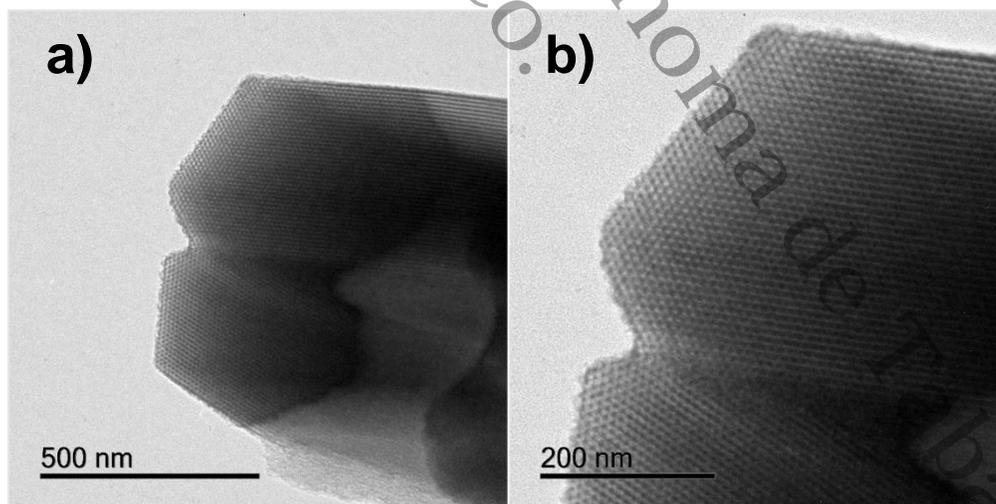


Figura 3.15: Micrografías TEM del soporte SBA-15 puro a) 500 nm y b) 200nm.

La Figura 3.16 corresponde a las micrografías de los soportes SBA-15 modificada con Ga al 10 % en peso.

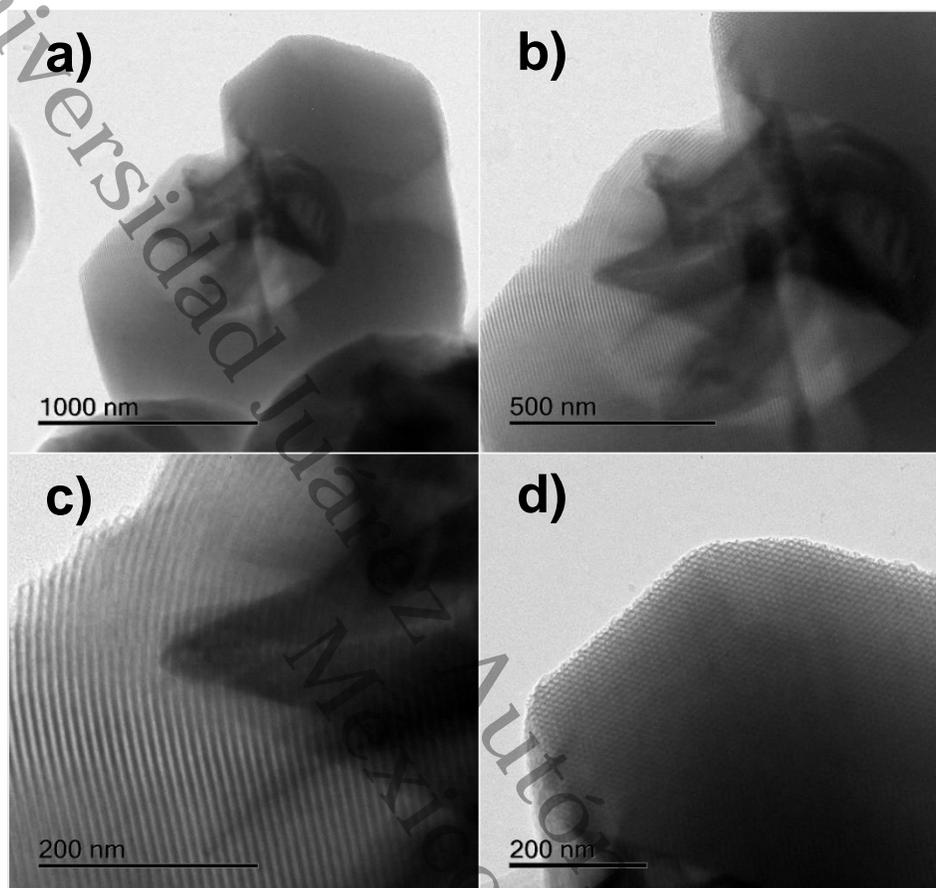


Figura 3.16: Micrografías del soporte Ga(10)-SBA-15 a) 1000 nm, b) 500nm, c) y d) 200 nm.

Se puede observar en todas las imágenes que la incorporación del Ga no modificó la estructura ordenada de los poros hexagonales ni de sus respectivos canales longitudinales, esto se debe probablemente a la buena dispersión del metal en todo el soporte y a la buena incorporación de Ga^{+3} tetraédrico en la estructura de la sílice [62,80].

3.5.2 Microscopía electrónica de transmisión de catalizadores

La Figura 3.17 muestra las imágenes TEM de los catalizadores de Pt(1.5)/SBA-15 a 2 μm , 1000, 500 y 200 nm. En todas las imágenes se pueden ver algunos puntos oscuros, los cuales seguramente podrían pertenecer a grandes cristales cúbicos de

platino metálico formados a partir de la sal precursora. Estos cristales enormes podrían resultar de la sinterización de partículas de metal noble depositadas originalmente en la superficie externa del portador silíceo en el proceso de recalcinación. La sinterización pudo generarse debido a su débil interacción con la superficie de SiO_2 ordenada. La presencia de estos cristales es suficientemente grande como para tapar parcialmente algunos poros de los soportes binarios, lo cual explica la superficie perdida en los materiales. De igual manera se pudo observar algunos pequeños cristales de Pt dentro de la red mesoporosa, aunque en cantidades menores. Debido a la pobre dispersión y a cristales de Pt muy grandes es posible entender por qué se observan picos intensos y estrechos de Pt por DRX [80,9394,105,106].

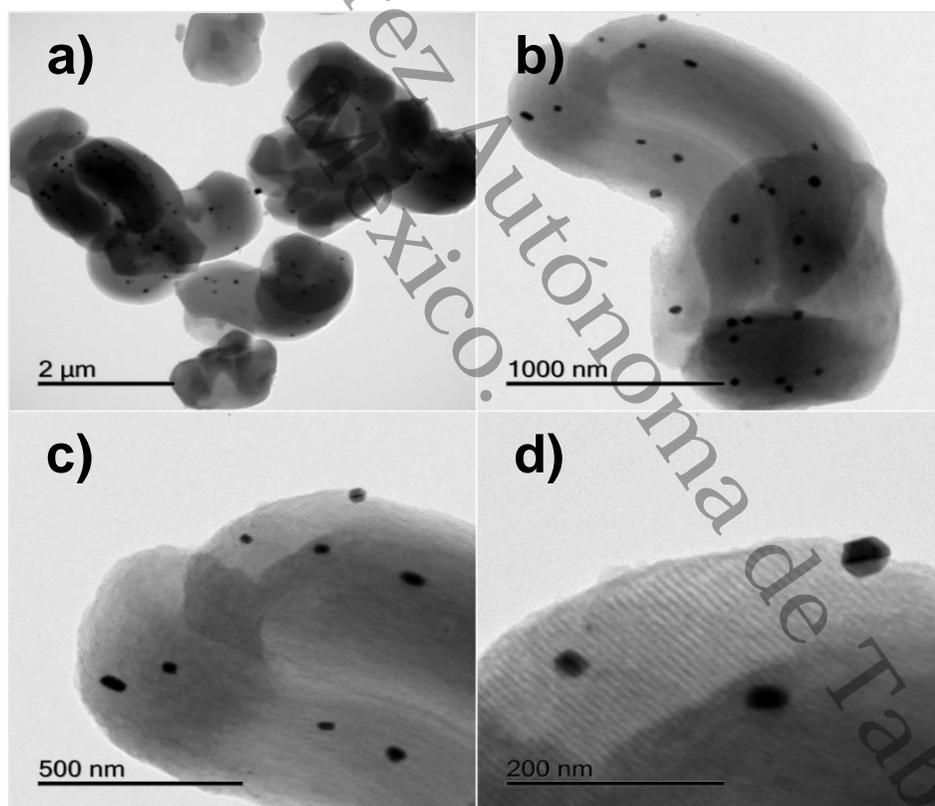


Figura 3.17: Micrografías TEM del catalizador Pt(1.5)/SBA-15.

Las micrografías de los catalizadores de la Figura 3.17 concuerdan con las isotermas de adsorción-desorción de la Figura 3.2, ya que no se exhibió un desorden estructural al momento de incorporar Pt.

La Figura 3.18 y 3.19 muestra las imágenes TEM de los catalizadores de Pt(1)/Ga(5)-SBA-15 y Pt(1)/Ga(10)-SBA-15, respectivamente.

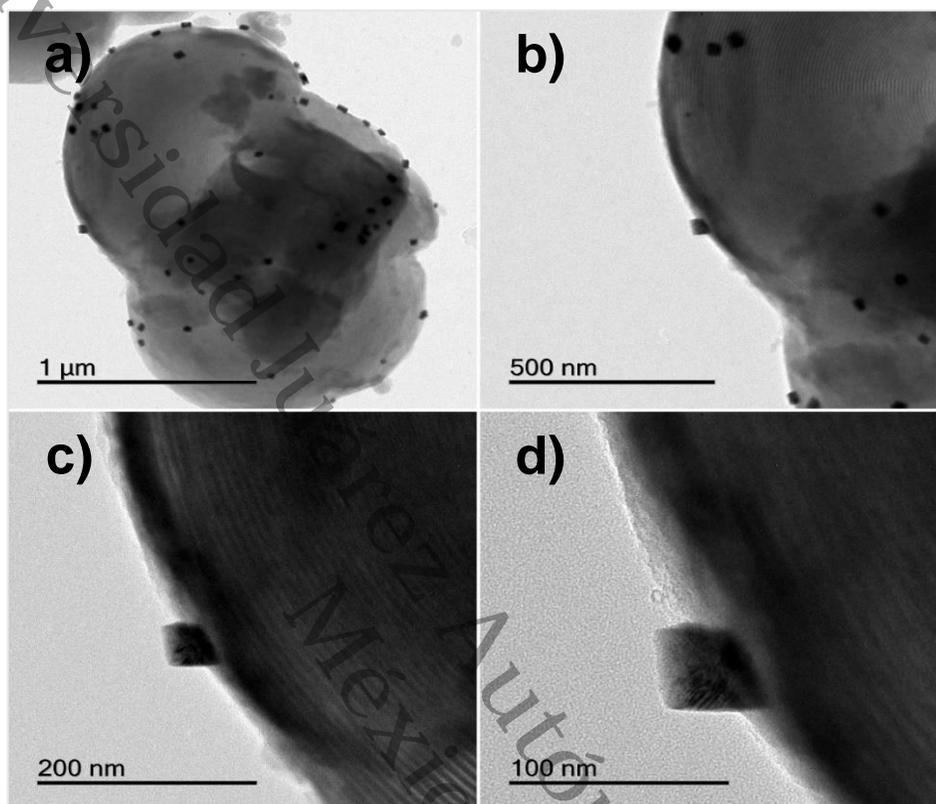


Figura 3.18: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1)/Ga(5)-SBA-15.

En todas las micrografías se exhibe una estructura de poros hexagonales y canales mesoporosos cilíndricos que se conservan después de la incorporación del Ga en la estructura. En relación a los cristales de platino se puede apreciar que no se encuentran bien acomodadas en las cavidades mesoporosas, provocando poca dispersión del metal en el soporte. La adición de Ga no mejoro la dispersión del Pt, ya que se pueden observar cristales de Pt de gran tamaño en ambas concentraciones porcentuales de Ga, lo cual queda respaldado por lo encontrado a través de los cálculos de tamaño de cristal (Tabla 3.4) [62,80,94,106,107].

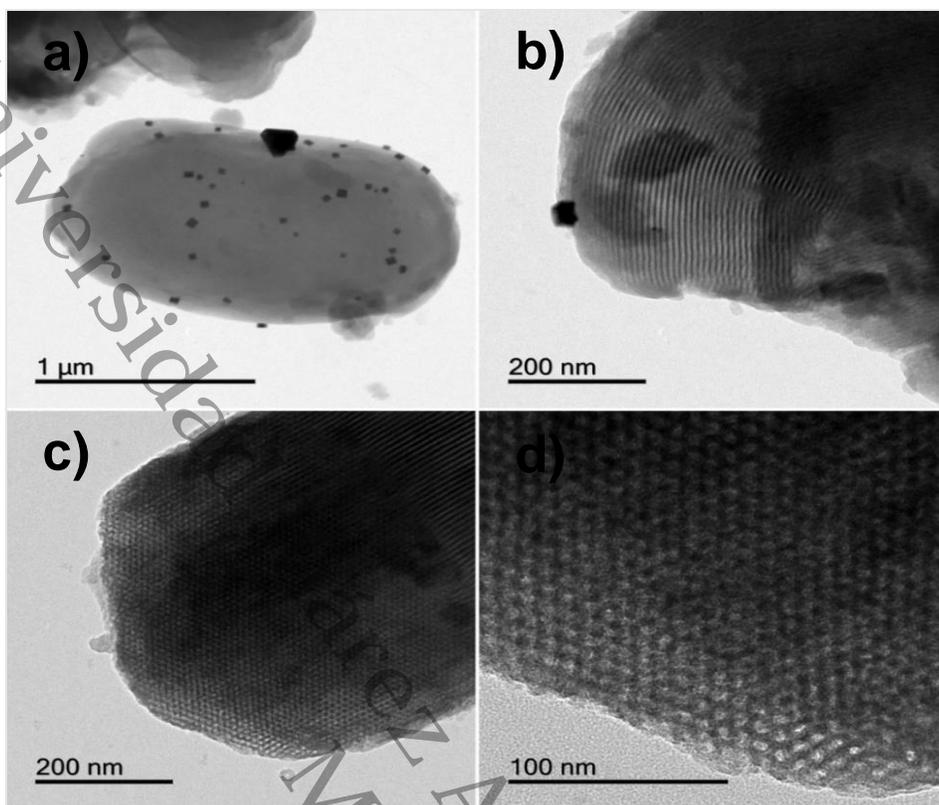


Figura 3.19: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1)/Ga(10)-SBA-15.

La Figura 3.20 y 3.21 presenta las micrografías de los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15 y Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15, respectivamente. Al igual que los catalizadores anteriores se pueden observar cristales de platino de gran tamaño aglomeradas en la estructura del SBA-15. De forma análoga a los catalizadores de las Figuras 3.18 y 3.19 la incorporación de Ga no benefició hacia una mejora en la dispersión, ya que a medida que la concentración porcentual de Ga es mayor se observan cristales de mayor tamaño y queda respaldado con los tamaños de cristales calculados (Tabla 3.4). Para los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15 se presentaron tamaños de cristales igual a 24.04 nm mientras que los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15 su tamaño de cristal de Pt fue de 26.69 nm.

En todas las imágenes se puede encontrar que el platino no cambió la estructura del material mesoporoso a pesar de contener 1.5 % de este metal, ya que se sigue conservando una morfología hexagonal plana, además de poder observarse canales mesoporosos cilíndricos, característico de este material [62,93,80,105].

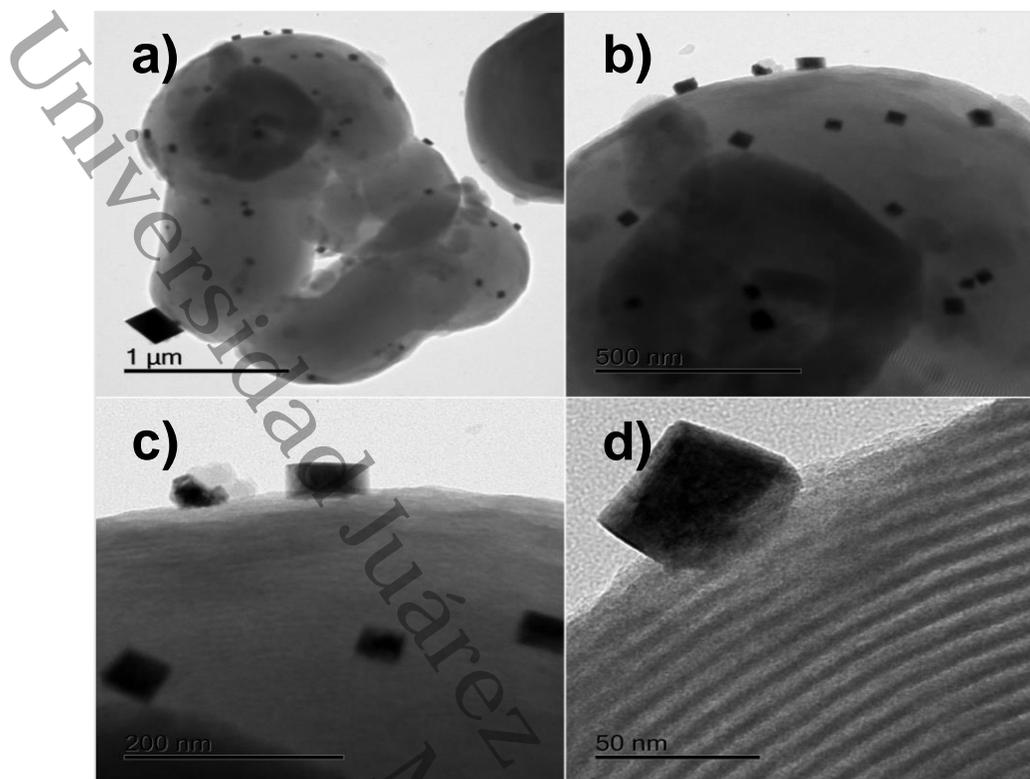


Figura 3.20: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15.

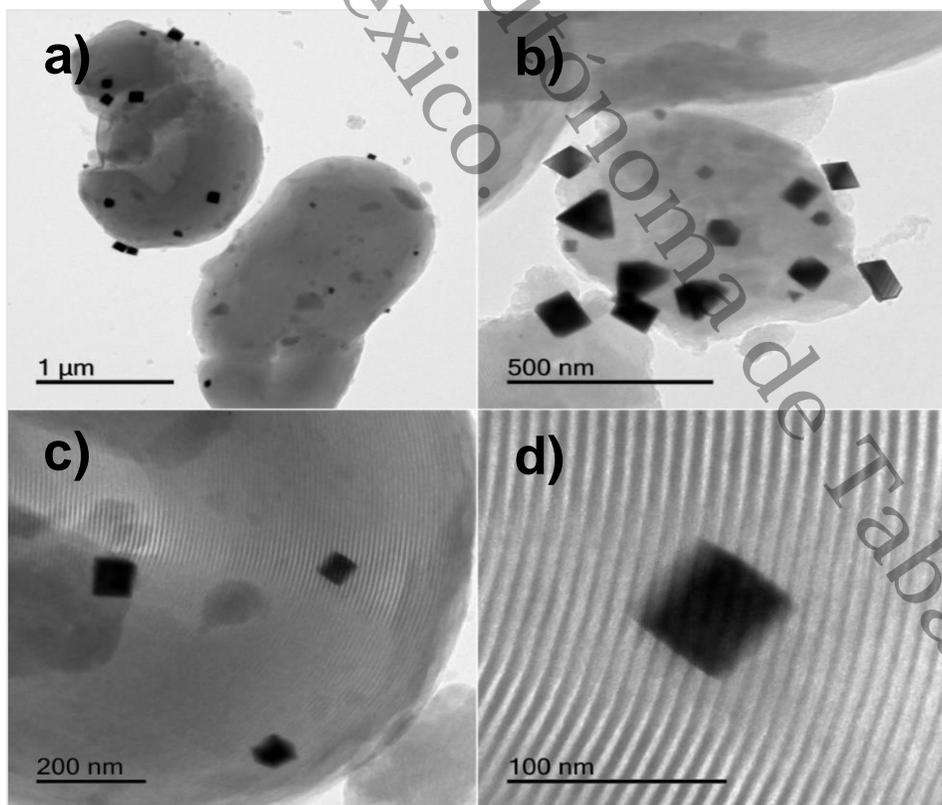


Figura 3.21: Micrografías TEM de los catalizadores de Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15.

3.6 Evaluación catalítica

La eficiencia de los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 y modificados con galio fue evaluada en la reacción Hidrodesoxigenación de vanillin (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) a las condiciones presentadas en la Tabla 2.2.

La HDO de vainillina es una reacción en dos etapas. La primera etapa consiste en la hidrogenación del vanillin a partir de la adsorción de esta molécula por sitios ácidos para producir alcohol vanílico. Con el transcurso del tiempo de reacción, se logra la segunda etapa donde el alcohol vanílico se convierte en *p*-creosol a partir de la hidrogenólisis. Esta etapa incluye además la escisión de enlaces C-O en el grupo hidroxilo y la formación de nuevos enlaces C-H. De acuerdo a diversos reportes en la literatura, esta reacción es consecutiva consistente en dos reacciones de primer orden. La HDO de vanillin suele llevarse a cabo con catalizadores muy dispersos en su respectivo soporte y con sitios ácidos tipo Lewis para facilitar la hidrogenólisis de enlaces C-O. La figura 3.22 muestra las principales rutas que se pueden formar en la hidrodesoxigenación de vanillin [39,108-110].

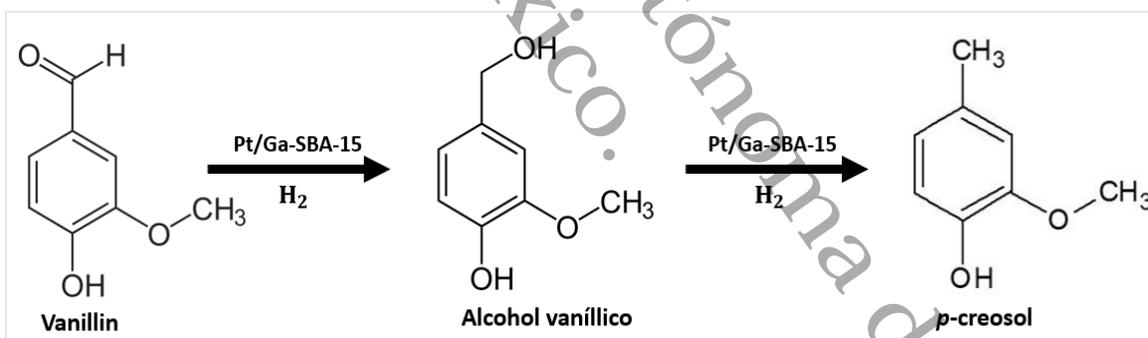


Figura 3.22: Rutas de reacción para la HDO de vainillina con catalizadores de Pt/Ga-SBA.15.

3.6.1 Conversión de catalizadores

Los cálculos de conversión se realizaron considerando la desaparición del reactivo. En la Figura 3.23 se presenta las gráficas de conversión para los catalizadores Pt(0.5)/SBA-15 y Pt(1)/SBA-15.

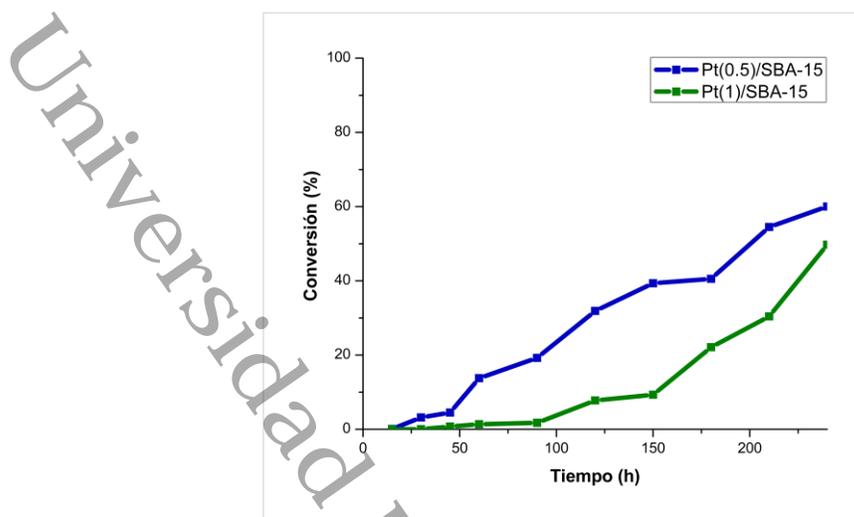


Figura 3.23: Perfil de conversión de vainillina con catalizadores de Pt/SBA-15.

De acuerdo a la Figura 3.23 se puede observar que el catalizador que mayor actividad presentó fue el de menor porcentaje de Pt. A las 4 horas de reacción el catalizador Pt(0.5)-SBA-15 logró una conversión del 60 %, mientras que el catalizador Pt(1)/SBA-15 solo obtuvo 49 % de conversión al final de la reacción. Seguramente un mayor tiempo de reacción hubiera generado mayores conversiones. De acuerdo a reportes previos, el aumento de contenido de Pt no mejora la conversión de vanillin del catalizador. Se ha comprobado que a medida que el contenido de Pt es mayor, la cantidad que se reduce en el proceso de activación es menor. Por otra parte, entre menor sea la cantidad de Pt mayores serán las partículas activas en el catalizador. Además, entre mayor sea el contenido de Pt la dispersión disminuye y las partículas metálicas suelen aglomerarse en ciertas zonas del soporte [107].

Para los catalizadores de Pt/Ga-SBA-15 se evaluaron los siguientes materiales: a) Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15, b) Pt(1)/Ga(10)-SBA-15, c) Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15, d) Pt(1)/Ga(5)-SBA-15 y e) Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15. La Figura 3.24 presenta los perfiles de conversión de vanillin para los catalizadores que mostraron mayor conversión.

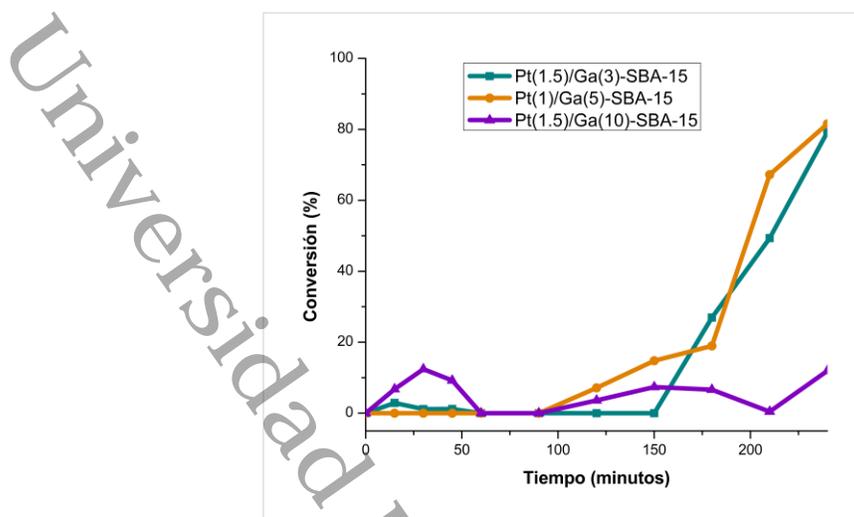


Figura 3.24: Perfil de conversión de vainillina con catalizadores de Pt/Ga-SBA-15.

Se puede apreciar que de acuerdo al perfil de conversión del catalizador Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15, este mismo empieza a convertir después de 2 horas y media de reacción. La máxima conversión de este catalizador fue a las 4 horas de reacción con un 79 % de conversión.

El perfil de conversión del catalizador Pt(1)/Ga(5)-SBA-15 tiene un comportamiento similar al anterior catalizador. De igual manera la conversión inicia a la segunda hora de reacción logrando convertir hasta 81 % de reactivo a la cuarta hora de reacción.

Para el catalizador Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15 se puede apreciar que la conversión máxima para este catalizador fue de 12.40 a los 30 minutos de reacción. Después de este tiempo la conversión de vainillina fue disminuyendo, aunque a las 4 horas la conversión se incrementó hasta un máximo de 11.93 %.

Los catalizadores Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15 y Pt (1)/Ga(10)-SBA-15 no presentaron ningún tipo de conversión en las 4 horas de reacción. Solo se pudo observar un proceso de adsorción física, lo que indica que la vainillina probablemente se adsorbe fuertemente al contacto con el catalizador y después de cierto tiempo este mismo reactivo se desorbe del catalizador sin reaccionar. La adsorción física que muestran los catalizadores puede estar relacionada a la poca cantidad de sitios activos presentes en el soporte.

En general, la conversión de los catalizadores hacia determinados productos está gobernado por varios parámetros. La temperatura es el primer factor a considerar. Para los catalizadores presentados en la Figura 3.23 y 3.24 la temperatura de reacción fue 150 °C. Se ha comprobado que a medida que se aumenta la temperatura, el porcentaje de conversión de vanillin también aumenta, específicamente hacia productos como el p-cresol. El tiempo de reacción también es otro factor a considerar. Para los catalizadores evaluados, de acuerdo a las Figuras 3.23 y 3.24, el tiempo de reacción aún no ha terminado, esto indica que de seguir con mayor tiempo de reacción probablemente la conversión aumente. De acuerdo a reportes en la literatura, a 300 °C y 6 horas de reacción se generan altas conversiones (arriba de 95 %) de reactivo para catalizadores basados en metales nobles como Pd y Pt, esto puede deberse a la estabilidad que tiene el catalizador a este tiempo de reacción. El último factor a considerar, y no por eso menos importante, es el contenido y tamaño de partículas de Pt presente en el catalizador. Los altos contenidos de Pt no generan alta conversión, debido a que las partículas metálicas se aglomeran. Sin embargo, contenidos muy bajos tampoco benefician en algunos casos, ya que el número de sitios activos presente en el catalizador es menor. Se ha comprobado que partículas pequeñas favorecen hacia la conversión de productos y específicamente hacia productos de enlace C-C y C-H [91,109,110]. El galio tetraédrico, al estar incorporado dentro de la estructura de los soportes probablemente modificó las especies de Pt y la interacción con el soporte SBA-15, aunque este hallazgo no permitió mejorar la distribución homogénea de partículas de Pt en el soporte. Este fenómeno se puede visualizar en las micrografías TEM de los catalizadores analizados (Figura 3.17 hasta Figura 3.21) [86].

3.6.2 Selectividad de catalizadores

Los cálculos de selectividad de los catalizadores se realizaron en función de los productos desoxigenados obtenidos y no hacia un producto específico. La metodología para calcular el % de HDO de vanillin se describe en el apéndice C. El cálculo para su determinación consiste en dividir la sumatoria de productos sin

oxígenos entre la sumatoria de productos totales más el reactivo a un tiempo específico de reacción. Los cálculos de selectividad se realizaron para los catalizadores que presentaron mayor conversión. Las Tablas 3.9 y 3.10 muestran los productos identificados para los catalizadores seleccionados, así como su respectivo porcentaje de HDO a las 4 horas de reacción. Los productos remarcados en color negro corresponden a compuestos desoxigenados.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 3.9 se puede notar que los productos de interés (desoxigenados) son *n*-heptano, *n*-decano, *p*-xileno, *o*-xileno y *n*-hexadecano. Estos compuestos se obtienen por rupturas de enlace C-O y por formación de enlaces C-H.

Los catalizadores de la Tabla 3.10 presentan los mismos productos de interés que los catalizadores de la Tabla 3.9, con la única diferencia que el porcentaje de HDO aumenta en estos catalizadores, lo que sugiere que probablemente el Ga proveyó sitios ácidos tipo Lewis, permitiendo el proceso de hidrogenación con mayor facilidad (aunque es necesario fundamentar esta teoría con análisis de espectroscopía IR-piridina o desorción a temperatura programada de amoniaco). La hidrogenación permitió la producción de cresol y al igual que los catalizadores anteriores, se formaron enlaces C-H a través de rupturas de enlaces C-O.

Tabla 3.9: Análisis de productos de reacción de catalizadores Pt/SBA-15 a 4 horas de reacción.

Pt(0.5)/SBA-15	Pt(1)/SBA-15
<i>p</i>-xileno	<i>n</i>-heptano
<i>o</i>-xileno	<i>n</i>-decano
Fenol	Cresol
Cresol	Vainillina
Vainillina	<i>n</i>-hexadecano
<i>n</i>-hexadecano	Ácido siríngico
24 %	27 %

Tabla 3.10: Análisis de productos de reacción de catalizadores Pt/Ga-SBA-15 a 4 horas de reacción.

Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15	Pt(1)/Ga(5)-SBA-15	Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15
<i>n</i> -heptano	<i>n</i> -heptano	<i>n</i> -heptano
<i>n</i> -decano	Fenol	Fenol
Guayacol	<i>n</i> -decano	<i>n</i> -decano
Cresol	Cresol	Guayacol
Vainillina	Vainillina	Cresol
<i>n</i> -hexadecano	<i>n</i> -hexadecano	Vainillina
-----	Ácido siríngico	<i>n</i> -hexadecano
53 %	90 %	72.50 %

II. CONCLUSIONES

El Pt (0.5, 1 y 1.5 % en peso) se impregnó por el método de humedad incipiente en SBA-15 y los correspondientes compuestos modificados con Ga (3, 5 y 10 % en peso). La estructura SBA-15 presentó áreas superficiales mayores a los 800 m²/g que disminuyó por la incorporación del Ga en los materiales. Parecía que el Ga tetraédrico estaba bien incorporado en las paredes de la sílice mesoporosa. La dispersión del Pt disminuyó al aumentar la concentración de Ga en el material. Los poros correspondientes se desplazaron a diámetros inferiores (en cuanto a los soportes no impregnados) después de la carga de Pt, lo que sugiere cristales de Pt dentro de los poros de SBA-15 y modificados con Ga. Este efecto es predominante sobre todo con los materiales modificados. Se observaron cristales cúbicos de Pt sobre todos los materiales preparados, probablemente debido a la sinterización (durante la recalcinación a 500 °C) de partículas metálicas que interactúan débilmente con los portadores. Después de la calcinación de materiales (500 °C bajo aire estático) se evidenció Pt metálico (por DRX) señalando la reducción de metales nobles durante la descomposición de restos orgánicos. No se observó ningún efecto positivo en la estructura mesoporosa SBA-15 sobre la dispersión de Pt.

Los catalizadores de Pt(0.5)/SBA-15 y Pt(1)/SBA-15 lograron conversiones de 60 y 49 % respectivamente. Se atribuye una mejor conversión al catalizador de menor contenido de platino debido a que la mayoría de sus partículas metálicas se encuentran reducidas y activas, mientras que la de mayor contenido (1 % de Pt) no se reducen en su totalidad.

Los catalizadores Pt(1.5)/Ga(5)-SBA-15 y Pt(1)/Ga(10)-SBA-15 no presentaron ningún tipo de conversión en las 4 horas de reacción, solo ocurrió un proceso de adsorción física, lo que establece que el reactivo se adsorbió fuertemente al catalizador a la temperatura de reacción y después de cierto tiempo parte de ese reactivo se desorbió sin reaccionar. La adsorción física de los catalizadores se debe a los pocos sitios activos presente en los catalizadores.

Los catalizadores Pt(0.5)/SBA-15 y Pt(1)/SBA-15 fueron selectivos hacia productos desoxigenados (n-heptano, n-decano, p-xileno, o-xileno y n-hexadecano). El

porcentaje de HDO fue de 24 y 27, respectivamente, mientras que los catalizadores Pt(1.5)/Ga(3)-SBA-15, Pt(1)/Ga(5)-SBA-15 y Pt(1.5)/Ga(10)-SBA-15 lograron mayores porcentaje de HDO que los catalizadores de Pt/SBA-15. El poder desoxigenante de cada uno fue de 53, 90 y 72.50 %, respectivamente. Probablemente la acidez que proveyó el Ga pudo mejorar las selectividades hacia productos de interés, respecto a los catalizadores no modificados.

De acuerdo a los resultados obtenidos los catalizadores de Pt soportados en SBA-15 pueden ser una alternativa para la obtención de biocombustibles líquidos a partir de la hidrodeshidrogenación de moléculas representativas del bio-aceite como el vanillin. El soporte puro SBA-15 posee excelentes propiedades texturales lo cual permite dispersar las partículas metálicas en todo el material. Se sugiere probar nuevos métodos de síntesis de catalizadores para aprovechar a lo máximo las propiedades del soporte SBA-15. Un método vía *in situ* podría ser una alternativa, ya que este método permitiría a las partículas de Pt dispersarse con mayor homogeneidad en la estructura mesoporosa SBA-15.

De igual manera se sugiere estudiar con mayor profundidad el efecto del Ga en el catalizador. Principalmente, el efecto de acidez superficial que pudo brindarle al material y analizar como interviene dicho metal en las reacciones de HDO de vanillin.

III. REFERENCIAS

- [1] Calvert, K., Greer, K. y Maddison-MacFadyen, M. (2019). Theorizing energy landscapes for energy transition management: Insights from a socioecological history of energy transitions in Bermuda. *Geoforum*, 102, 191–201.
- [2] Mao, G., Huang, N., Chen, L. y Wang, H. (2018). Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis. *Science of The Total Environment*, 635, 1081–1090.
- [3] Han, Y., Gholizadeh, M., Tran, C.C., Kaliaguine, S., Li, C. Z., Olarte, M. y Garcia-Perez, M. (2019). Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*, 195, 106140.
- [4] Bie, Y., Lehtonen, J., y Kanervo, J. (2016). Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling. *Applied Catalysis A: General*, 526, 183–190.
- [5] Ballesteros-Plata, D., Infantes-Molina, A. y Rodríguez-Castellón, E. (2019). Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction: addition of Mo or use of an acidic support. *Applied Catalysis A: General*, 580, 93-101.
- [6] Zhiyu, L., Enchen, J., Xu, X., Yan, S. y Ren, T. (2019). Hydrodeoxygenation of phenols, acids, and ketones as model bio-oil for hydrocarbon fuel over Ni-based catalysts modified by Al, La and Ga. *Renewable Energy*, 146, 1991-2007.
- [7] Kheybari, S., Rezaie, F. M., Najji, S. A. y Najafi, F. (2019). Evaluation of energy production technologies from biomass using analytical hierarchy process: The case of Iran. *Journal of Cleaner Production*, 232, 257-265.
- [8] Informe Estadístico Mundial de Energía BP. Fecha de acceso 27 – Abril – 2019, del sitio web https://www.bp.com/es_mx/mexico/InformeEstadisticoMundial-BP-2018.html.
- [9] Balance Nacional de Energía 2017. Fecha de acceso 27 – Abril – 2019, del sitio web https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf
- [10] Mustapha, W. F., Kirkerud, J. G., Bolkesjø, T. F. y Trømborg, E. (2019). Large-scale forest-based biofuels production: Impacts on the Nordic energy sector. *Energy Conversion and Management*, 187, 93–102.
- [11] Garcia D.P., Caraschi JoséClá., Ventorim, G., Vieira, F. Henrique Antunes. y de Paula, Protásio T. (2019). Assessment of plant biomass for pellet production using multivariate statistics (PCA and HCA). *Renewable Energy*, 139, 796-805.
- [12] Morato, T., Vaezi, M. y Kumar, A. (2019). Developing a framework to optimally locate biomass collection points to improve the biomass-based energy facilities locating procedure – A case study for Bolivia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 183–199.
- [13] Erdogdu, A. E., Polat, R. y Ozbay, G. (2018). Pyrolysis of goat manure to produce bio-oil. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 22, 452-457.

- [14] Celeste Gonzales Rebollar. (2014). Hidrodesoxigenación de compuestos aromáticos oxigenados sobre catalizadores de metal preciosos soportados. *Tesis doctoral, Universidad de Oviedo*. Oviedo, España.
- [15] Tymoszuk, M., Mroczek, K., Kalisz, S. y Kubiczek, H. (2019). An Investigation Of Biomass Grindability. *Energy*, 183, 116-126.
- [16] Jesús Fernández. (2003). Energías renovables para todos: biomasa. *Fundación de la energía de la comunidad de Madrid. Haya Comunicación*. Madrid, España.
- [17] Andrea Urien Pinedo. (2013). Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. *Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias, Departamento de Ciencias Analíticas*. Madrid, España.
- [18] Juan Cruz Mendoza. (2017). Hidrodesoxigenación de guayacol con catalizadores de Pt soportados sobre γ -Al₂O₃ modificada con La. *Universidad Veracruzana*.
- [19] Catarino, M., Martins, S., Soares Dias, A. P., Costa Pereira, M. F. y Gomes, J. (2019). Calcium diglyceroxide as a catalyst for biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103099.
- [20] Ghosh, S. y Roy, S. (2019). Novel integration of biohydrogen production with fungal biodiesel production process. *Bioresource Technology*, 288, 121603.
- [21] Gomes, C. S., Repke, J.-U. y Meyer, M. (2019). Diaxie during biogas production from collagen-based substrates. *Renewable Energy*, 141, 20-27.
- [22] Wang, X., Zhu, Z., Wang, K., Yu, K. y Lyu, Q. (2019). Experimental study of pilot-scale CFB gasification: Effect of gasifying agent and coal feeding modes on the gasification performance. *Fuel*, 251, 603–610.
- [23] Michael Klug. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química PUCP*, 26, 1-2.
- [24] Resende, K. A., de Souza, P. M., Noronha, F. B. y Hori, C. E. (2019). Thermodynamic analysis of phenol hydrodeoxygenation reaction system in gas phase. *Renewable Energy*, 136, 365-372.
- [25] Antonio Miguel Berenguer Ruiz (2017). Hidrodesoxigenación catalítica de bio-oils de pirólisis sobre fosfuros metálicos soportados. *Tesis doctoral. Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales Y Tecnología. Departamento de tecnología química y energética, tecnología química y ambiental y tecnología mecánica y química analítica*. Madrid, España.
- [26] Ballesteros-Plata, D., Infantes-Molina, A. y Rodríguez-Castellón, E. (2019). Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction: addition of Mo or use of an acidic support. *Applied Catalysis A: General*, 580, 93-101.
- [27] Shu, R., Lin, B., Wang, C., Zhang, J., Cheng, Z. y Chen, Y. (2019). Upgrading phenolic compounds and bio-oil through hydrodeoxygenation using highly dispersed Pt/TiO₂ catalyst. *Fuel*, 239, 1083–1090.

- [28] Nicolas Aníbal Ramos Meléndez (2014). Hidrotratamiento de un destilado intermedio de aceite maya (200-300°C) utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂ con diferentes concentraciones de SiO₂. *Instituto Politécnico Nacional*. Ciudad de México, México.
- [29] He, Y., Bie, Y., Lehtonen, J., Liu, R. y Cai, J. (2019). Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of lignin-derived pyrolysis bio-oil over zirconia-supported Rh catalyst: Process optimization and reaction kinetics. *Fuel*, 239, 1015–1027.
- [30] Resende, K. A., Teles, C. A., Jacobs, G., Davis, B. H., Cronauer, D. C., Jeremy Kropf, A. y Noronha, F. B. (2018). Hydrodeoxygenation of phenol over zirconia supported Pd bimetallic catalysts. The effect of second metal on catalyst performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 213–231.
- [31] Santos, J. L., Alda-Onggar, M., Fedorov, V., Peurla, M., Eränen, K., Mäki-Arvela, P. y Murzin, D. Y. (2018). Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 561, 137–149.
- [32] Zhang, X., Tang, W., Zhang, Q., Wang, T. y Ma, L. (2017). Hydrocarbons Production from Lignin-derived Phenolic Compounds over Ni/SiO₂ Catalyst. *Energy Procedia*, 105, 518–523.
- [33] Zheng, M., Zhao, L., Cao, L., Zhang, C., Gao, J. y Xu, C. (2019). Catalysis performance of nonpromoted and co-promoted MoS₂ catalysts on a hydrodesulfurization reaction: A DFT study. *Molecular Catalysis*, 467, 38–51.
- [34] Vutolkina, A. V., Glotov, A. P., Zanina, A. V., Mahmutov, D. F., Maksimov, A. L. y Karakhanov, E. A. (2018). Mesoporous Al-HMS and Al-MCM-41 supported Ni-Mo sulfide catalysts for HYD and HDS via in situ hydrogen generation through a WGS. *Catalysis Today*, 329, 156-166.
- [35] Sangnikul, P., Phanpa, C., Xiao, R., Zhang, H., Reubroycharoen, P., Kuchonthara, P. y Hinchiranan, N. (2019). Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil. *Applied Catalysis A: General*, 574, 151–160.
- [36] Cheng, S., Wei, L., Julson, J. y Rabnawaz, M. (2017). Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst. *Energy Conversion and Management*, 150, 331–342.
- [37] María C. Barrera, Margarita Viniestra, José Escobar, José A. de los Reyes. (2002). Control de las propiedades texturales de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel. Efecto de parámetros de síntesis. *Revista de la Sociedad Química de México*, 46, 73-78.
- [38] Barrios, A. M., Teles, C. A., de Souza, P. M., Rabelo-Neto, R. C., Jacobs, G., Davis, B. H. y Noronha, F. B. (2018). Hydrodeoxygenation of phenol over niobia supported Pd catalyst. *Catalysis Today*, 302, 115–124.
- [39] Zhang, J., Sun, K., Li, D., Deng, T., Lu, G. y Cai, C. (2018). Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported on active carbon as an efficient catalyst for hydrodeoxygenation of aldehydes. *Applied Catalysis A: General*, 569, 190-195.

- [40] Zharova, P. A., Chistyakov, A. V., Shapovalov, S. S., Pasynskii, A. A. y Tsodikov, M. V. (2019). Original Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils. *Energy*, 172, 18–25.
- [41] Shu, R., Lin, B., Zhang, J., Wang, C., Yang, Z. y Chen, Y. (2019). Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂. *Fuel Processing Technology*, 184, 12–18.
- [42] Bie, Y., Lehtonen, J. y Kanervo, J. (2016). Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling. *Applied Catalysis A: General*, 526, 183–190.
- [43] Bjelić, A., Grilc, M., Huš, M. y Likozar, B. (2018). Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure–activity relationships. *Chemical Engineering Journal*, 359, 305–320.
- [44] Tran, N., Uemura, Y., Chowdhury, S. y Ramli, A. (2014). A Review of Bio-Oil Upgrading by Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Mechanics and Materials*, 625, 255–258.
- [45] Payormhorm, J., Kangvansaichol, K., Reubroycharoen, P., Kuchonthara, P. y Hinchiranan, N. (2013). Pt/Al₂O₃-catalytic deoxygenation for upgrading of Leucaena leucocephala-pyrolysis oil. *Bioresource Technology*, 139, 128–135.
- [46] Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H. y Heeres, H. J. (2009). Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10324–10334.
- [47] Yakovlev, V. A., Khromova, S. A., Sherstyuk, O. V., Dundich, V. O., Ermakov, D. Y., Novopashina, V. M. y Parmon, V. N. (2009). Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*, 144(3-4), 362–366.
- [48] Hong, D.-Y., Miller, S. J., Agrawal, P. K. y Jones, C. W. (2010). Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *Chem. Commun.*, 46(7), 1038–1040
- [49] Sun, J., Karim, A. M., Zhang, H., Kovarik, L., Li, X. S., Hensley, A. J. y Wang, Y. (2013). Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol. *Journal of Catalysis*, 306, 47–57.
- [50] Do, Phuong T. M., Foster, Andrew J., Chen, Jingguang. y Lobo, Raul. (2012). Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on γ -Al₂O₃ supported PtNi and Pt-Co catalysts, *Green Chem.* 14, 1388-97.
- [51] Valencia, D., Díaz, L., Ramírez-Verduzco, L. F., Amezcua-Allieri, M. A. y Aburto, J. (2019). MoO₃ based catalysts supported on SiO₂ and their performance in hydrodeoxygenation. *Materials Letters*, 251, 226–229.

- [52] Dwiatmoko, A. A., Seo, J., Choi, J.-W., Suh, D. J., Jae, J. y Ha, J.-M. (2019). Improved activity of a CaCO_3 -supported Ru catalyst for the hydrodeoxygenation of eugenol as a model lignin-derived phenolic compound. *Catalysis Communications*, 127, 45-50.
- [53] H. Yang H., Nie, R., Xia, W., Yu, X., Jin, D., Lu, Zhoua, X. D. y Xi, Q. (2017). Co embedded within biomass-derived mesoporous N-doped carbon as an acid-resistant and chemoselective catalyst for transfer hydrodeoxygenation of biomass with formic acid. *Green Chem.* 19, 5714-5722.
- [54] A. L. Jongorius., R. Jastrzetski., P. C. A. Bruijninx. y B. M. Weckhuysen. (2012). CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversión of monomeric and dimeric substrates. *J. Catal.* 285, 315-323.
- [55] L. He., Y. Qin., H. Lou. y P. Chen. (2015). Highly dispersed molybdenum carbide nanoparticles supported on activated carbon as an efficient catalyst for the hydrodeoxygenation of vanillin. *RSC Adv.* 5, 43141-43147.
- [56] Z. Zhu., H. Tan., J. Wang., S. Yu. y K. Zhou. (2014). Hydrodeoxygenation of vanillin as a bio-oil model over carbonaceous microspheres-supported Pd catalysts in the aqueous phase and Pickering emulsions. *Green Chem* 16, 2636-2643.
- [57] H. Jiang., X. Yu., X. Peng., H. Zhang., R. Nie., X. Lu., D. Zhou. y Q. Xia. (2016). Efficient aqueous hydrodeoxygenation of vanillin over mesoporous carbon-nitride modified Pd nanoparticles. *RSC Adv.* 6, 69045-69051.
- [58] X. M. Yang., Y. Y. Liang., Y. Y. Cheng., W. Song., X. F. Wang., Z. C. Wang. y J. S. Qiu (2014). Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. *Catal Commun.* 47, 28-31.
- [59] A. B. Bindwal. y P. D. Vaidya. (2014). Reaction kinetics of vanillin hydrodeoxygenation in aqueous solutions using a Ru/C catalyst. *Energy Fuels* 28, 3357-3362.
- [60] X. M. Yang., Y. Liang., X. Zhao., Y. F. Song., L. H. Hu., Z. C. Wang. y J. S. Qiu. (2014). Au/CNT catalyst for highly selective hydrodeoxygenation of vanillin at the water/oil interface. *RSC Adv.* 4, 31932-31936.
- [61] María Soledad Zanuttini. (2014). Catalizadores para la desoxigenación de compuestos modelos de bio-oil. *Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina.
- [62] María José Gracia Trujillo. (2016). Aluminio- y galosilicatos mesoporosos con estructura SBA-15 como catalizadores y soportes en procesos de alquilación y acilación de aromáticos. *Universidad de Córdoba Departamento de Química Orgánica*. Córdoba, España.
- [63] Chen, S., Zhou, G., Xie, H., Jiao, Z. y Zhang, X. (2018). Hydrodeoxygenation of methyl laurate over the sulfur-free Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 569, 35-44.
- [64] Valdés-Martínez, O. U., Santolalla-Vargas, C. E., Santes, V., de los Reyes, J. A., Pawelec, B. y Fierro, J. L. G. (2018). Influence of calcination on metallic dispersion and support interactions for NiRu/TiO₂ catalyst in the hydrodeoxygenation of phenol. *Catalysis Today*, 329, 149-155.

- [65] Lup, A. N. K., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W. y Aroua, M. K. (2018). Synergistic interaction of metal-acid sites for phenol hydrodeoxygenation over bifunctional Ag/TiO₂ nanocatalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, 349-361.
- [66] Vo, T. K., Kim, W.-S., Kim, S.-S., Yoo, K. S. y Kim, J. (2018). Facile synthesis of Mo/Al₂O₃-TiO₂ catalysts using spray pyrolysis and their catalytic activity for hydrodeoxygenation. *Energy Conversion and Management*, 158, 92-102.
- [67] He, Z., Hu, M. y Wang, X. (2018). Highly effective hydrodeoxygenation of guaiacol on Pt/TiO₂: Promoter effects. *Catalysis Today*, 302, 136-145.
- [68] Wang, J., Shao, X., Zhang, Q., Ma, J. y Ge, H. (2018). Preparation and photocatalytic application of magnetic Fe₂O₃/SBA-15 nanomaterials. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 304-312.
- [69] Emma, Björk (2018). Synthesizing and Characterizing Mesoporous Silica SBA-15: A Hands On Laboratory Experiment for Undergraduates Using Various Instrumental Techniques, *Journal of Chemical Education*, 94(1), 91-94.
- [70] Pirez, C., Morin, J.-C., Manayil, J. C., Lee, A. F. y Wilson, K. (2018). Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 196-202.
- [71] Paúl Miguel Arévalo Rodríguez. (2011). Desarrollo e implementación de técnicas de incorporación de fases activas sobre soportes para catalizadores de hidrodesulfuración. *Centro de Investigaciones de Materiales Avanzados*. Chihuahua, México.
- [72] Berenice Oel Río Carranza. (2017). Síntesis y caracterización de catalizadores de Co y Fe soportados en SBA-15 utilizados en la reacción de Fischer – Tropsch. *Instituto Politécnico Nacional*. Ciudad de México.
- [73] José Guadalupe Pacheco Sosa. (2016). Desoxigenación catalítica de triglicéridos y ácidos carboxílicos para la obtención de biocombustibles líquidos. *Centro de investigación científica de Yucatán A.C.*, Mérida, Yucatán.
- [74] Ledesma, B. C., Martínez, M. L. y Beltramone, A. R. (2018). Iridium-supported SBA-15 modified with Ga and Al as a highly active catalyst in the hydrodenitrogenation of quinoline. *Catalysis Today*,
- [75] Flodström, K. y Alfredsson, V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(2-3), 167-176.
- [76] Lorenti, J. P., Scolari, E., Albuquerque, E. M., Fraga, M. A. y Gallo, J. M. R. (2019). Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose. *Applied Catalysis A: General*, 581, 37-42.
- [77] Ji, C., Wang, Y. y Zhao, N. (2019). Synthesis of Cu Al hydrotalcite-SBA-15 composites and CO₂ capture using the sorbent. *Applied Surface Science*, 481, 337-343.
- [78] D. Edeler., D. Drača. y V. Petković. (2019). Impact of the mesoporous silica SBA-15 functionalization on the mode of action of Ph₃Sn(CH₂)₆OH. *Materials Science & Engineering C*, 100, 315-322.
- [79] Parfenov, V. A., Ponomarenko, I. V. y Novikova, S. A. (2019). Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica. *Materials Chemistry and Physics*, 232, 193-199.

- [80] Rivoira, L. P., Cussa, J., Martínez, M. L. y Beltramone, A. R. (2018). Experimental design optimization of the ODS of DBT using vanadium oxide supported on mesoporous Ga-SBA-15. *Catalysis Today*.
- [81] Sebastiano, Tieuli., Paivi, Maki-Arvela., Markus, Peurla., Kari, Eranen., Johan, Warna., Giuseppe, Cruciani., Federica, Menegazzo., Dmitry, Yu., Murzin. y Michela, Signoretto. (2019). Hydrodeoxygenation of isoeugenol over Ni-SBA-15: Kinetics and modelling, *Applied Catalysis A: General*, 580, 1-10.
- [82] Serrano, D. P., Escola, J. M., Briones, L. y Arroyo, M. (2019). Selective hydrodecarboxylation of fatty acids into long-chain hydrocarbons catalyzed by Pd/Al-SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 88-96.
- [83] M, Thommes. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface área and pore size distribution. (*IUPAC Technical Report*) *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1054.
- [84] Calzada, L. A., Castellanos, R., García, L. A. y Klimova, T. E. (2019). TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials* 285, 247-258.
- [85] Grzelak, K., Sobczak, I., Yang, C.-M. y Ziolk, M. (2019). Gold-copper catalysts supported on SBA-15 with long and short channels – characterization and the use in propene oxidation. *Catalysis Today*.
- [86] Rivoira, L., Martínez, M. L., Anunziata, O. y Beltramone, A. (2017). Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 96–113.
- [87] Tamizhdurai, P., Sakthinathan, S., Krishnan, P. S., Ramesh, A., Abilarasu, A., Mangesh, V. L. y Chiu, T.-W. (2018). Highly selective oxidation of benzyl alcohol over Pt-sulphated zirconia supported on SBA-15 catalyst by using a high-pressure fixed bed reactor. *Polyhedron*, 155, 390-397.
- [88] Tamizhdurai, P., Sakthinathan, S., Santhana Krishnan, P., Ramesh, A., Mangesh, V. L., Abilarasu, A. y Chiu, T.-W. (2018). Catalytic activity of ratio-dependent SBA-15 supported zirconia catalysts for highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and environmental pollutant heavy metal ions detection. *Journal of Molecular Structure*, 1176, 650-661.
- [89] Bukhari, S. N., Chong, C. C., Setiabudi, H. D., Ainirazali, N., Aziz, M. A. A., Jalil, A. A. y Chin, S. Y. (2019). Optimal Ni loading towards efficient CH₄ production from H₂ and CO₂ over Ni supported onto fibrous SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 7228-7240.
- [90] Jesús Hidalgo Carrillo. (2012). Sistemas de platino soportado aplicados a hidrogenación y fotooxidación selectivas. *Universidad de Córdoba. Facultad de ciencias. Departamento de química orgánica. Servicios de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2012. Campus de Rabanales, Córdoba, España.*
- [91] Santhosh Kumar, M., Chen, D., Walmsley, J. C. y Holmen, A. (2008). Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis Communications*, 9(5), 747–750.

- [92] Zhang, Z., Luo, Y., Guo, Y., Shi, W., Wang, W., Zhang, B. y Cui, F. (2018). Pd and Pt nanoparticles supported on the mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with enhanced activity and stability in catalytic bromate reduction. *Chemical Engineering Journal*, 344, 114–123.
- [93] Zhang, Z., Cheng, J., Luo, Y., Shi, W., Wang, W., Zhang, B. y Cui, F. (2018). Pt nanoparticles supported on amino-functionalized SBA-15 for enhanced aqueous bromate catalytic reduction. *Catalysis Communications*, 105, 11–15.
- [94] Li, B., Xu, Z., Chu, W., Luo, S. y Jing, F. (2017). Ordered mesoporous Sn-SBA-15 as support for Pt catalyst with enhanced performance in propane dehydrogenation. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(4), 726–735.
- [95] Monshi, A. y Foughi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *Word J. Nano Sci. Eng.* 2, 154-160.
- [96] José Manuel Barrera Andrade. (2016). Degradación de colorantes textiles en soluciones acuosas usando catalizadores mesoporosos de TiO₂/SiO₂ dopados con Fe. *Universidad Nacional Autónoma De México. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería*. México, D.F.
- [97] Anel Ivon Castillo Escobedo. (2017). Desoxigenación catalítica de aceite de cocina usado para la obtención de biocombustible. *Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.* Yucatán, México.
- [98] F. Azimov., I. Markova., V. Stefanova. y Kh. Sharipov. (2012). Synthesis and characterization of SBA-15 and Ti-SBA-15 nanoporous materials for DME catalysts. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47, 333-340.
- [99] Chiang, H.-L., Wu, T.-N. y Zeng, L.-X. (2018). Carbon material formation and residue characteristics of SBA-15 and nickel impregnated SBA-15 as exemplified by acetone decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 286–292.
- [100] Li, X., Zhang, J., Liu, B., Liu, J., Wang, C. y Chen, G. (2019). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to produce hydrocarbons over Ni/Al-SBA-15 prepared with different impregnants. *Fuel*, 243, 314–321.
- [101] Launay, F., Jarry, B. y Bonardet, J. L. (2009). Catalytic activity of mesoporous Ga-SBA-15 materials in α -pinene isomerisation: Similarities and differences with Al-SBA-15 analogues. *Applied Catalysis A: General*, 368(1-2), 132–138.
- [102] Wang, P., Wang, Z., Li, J. y Bai, Y. (2008). Preparation, characterizations, and catalytic characteristics of Pd nanoparticles encapsulated in mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3), 400–405.
- [103] Bhuyan, D., Selvaraj, K. y Saikia, L. (2017). Pd@SBA-15 nanocomposite catalyst: Synthesis and efficient solvent-free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 266–273.
- [104] Todorova, S., Blin, J. L., Naydenov, A., Lebeau, B., Kolev, H., Gaudin, P. y Tenchev, K. (2019). Co₃O₄-MnO_x oxides supported on SBA-15 for CO and VOCs oxidation. *Catalysis Today*.

- [105] Natali de la Fuente Maldonado. (2016). Estudio de nanoestructuras y propiedades catalíticas de catalizadores mesoporosos tipo Pt/H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15. *Instituto Politécnico Nacional*. Ciudad de México, México.
- [106] Medina-Mendoza, A. K., Angeles-Chavez, C., Cortes-Jacome, M. A., y Toledo-Antonio, J. A. (2019). Structural analysis of a Pt-Pd core-shell/Al-SBA-15 catalyst synthesized by the solid-state impregnation route. *Materials Chemistry and Physics*, 228, 303-309.
- [107] Valles, V. A., Ledesma, B. C., Rivoira, L. P., Cussa, J., Anunziata, O. A. y Beltramone, A. R. (2016). Experimental design optimization of the tetralin hydrogenation over Ir-Pt-SBA-15. *Catalysis Today*, 271, 140–148.
- [108] Alexandrina, Sulman., Paivi, Maki. Arvela., Louis, Bomont., Vyacheslav, Fedorov., Moldir, Alda Onggar., Annika, Smeds., Jarl, Hemming., Vincenzo, Russo., Johan, Warna., Mats, Kåldström. y Dmitry Yu Murzin. (2018). Vanillin Hydrodeoxygenation: Kinetic Modelling and Solvent Effect. *Catalysis Letters*, 148, 2856–2868.
- [109] Kayalvizhi, J. y Pandurangan, A. (2017). Hydrodeoxygenation of vanillin using palladium on mesoporous KIT-6 in vapour phase reactor. *Molecular Catalysis*, 436, 67–77.
- [110] Zhu, J., Wang, T., Xu, X., Xiao, P. y Li, J. (2013). Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 197–217.
- [111] Escobar, J., De los Reyes, J. A. y Viveros, T. (2000). Influence of the Synthesis Additive on the Textural and Structural Characteristics of Sol-Gel Al₂O₃-TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(3), 666–672.
- [112] Shiraishi, Y., Tanaka, H., Sakamoto, H., Ichikawa, S. y Hirai, T. (2017). Photoreductive synthesis of monodispersed Au nanoparticles with citric acid as reductant and surface stabilizing reagent. *RSC Advances*, 7(11), 6187–6192.
- [113] Kim, M.-Y., Jung, S. B., Kim, M. G., You, Y. S., Park, J.-H., Shin, C.-H. y Seo, G. (2008). Preparation of Highly Dispersive and Stable Platinum Catalysts Supported on Siliceous SBA-15 Mesoporous Material: Roles of Titania Layer Incorporation and Hydrogen Peroxide Treatment. *Catalysis Letters*, 129(1-2), 194–206.
- [114] Santhosh Kumar, M., Chen, D., Walmsley, J. C. y Holmen, A. (2008). Dehydrogenation of propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt particle size. *Catalysis Communications*, 9(5), 747–750.

Anexo A: Cálculos para determinar la cantidad de precursor de galio requerido en la síntesis de los soportes modificados

Base de cálculo: 1 g

- Para 3 % de Ga

$$97 \% - \text{soporte} = 0.97 \text{ g de soporte}$$

$$3 \% - \text{galio} = 0.03 \text{ g de galio}$$

Por lo tanto

$$\frac{0.03 \text{ g Ga}}{0.97 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Ga}}{69.723 \text{ g Ga}} * \frac{255.74 \text{ g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga}} = 0.113 \frac{\text{g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{\text{g soporte}}$$

- Para 5 % de Ga

$$\frac{0.05 \text{ g Ga}}{0.95 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Ga}}{69.723 \text{ g Ga}} * \frac{255.74 \text{ g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga}} = 0.193 \frac{\text{g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{\text{g soporte}}$$

- Para 10 % de Ga

$$\frac{0.10 \text{ g Ga}}{0.90 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Ga}}{69.723 \text{ g Ga}} * \frac{255.74 \text{ g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga}} = 0.408 \frac{\text{g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{\text{g soporte}}$$

- Para 20 % de Ga

$$\frac{0.20 \text{ g Ga}}{0.80 \text{ g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Ga}}{69.723 \text{ g Ga}} * \frac{255.74 \text{ g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ga}} = 0.917 \frac{\text{g GaN}_3\text{O}_9 \times \text{H}_2\text{O}}{\text{g soporte}}$$

Anexo B: Cálculos estequiométricos para determinar la cantidad de masa requerida de H_2PtCl_6 en los soportes

Base de cálculo: 1 g

- Para 0.5 % de Pt

$$99.5 \% - \text{soporte} = 0.995 \text{ g de soporte}$$

$$0.5 \% - \text{platino} = 0.005 \text{ g de platino}$$

Por lo tanto

$$\frac{0.005 \text{ g de Pt}}{0.995 \text{ g de soporte}} = 5.025 \times 10^{-3} \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}}$$

$$5.025 \times 10^{-3} \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.084 \text{ g Pt}} * \frac{517.94 \text{ g } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} = 0.0133 \frac{\text{g } H_2PtCl_6}{\text{g soporte}}$$

- Para 1.0 % de Pt

$$3.404 \frac{\text{g de Pt}}{0.99 \text{ g de soporte}} = 0.0101 \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}}$$

$$0.0101 \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.084 \text{ g Pt}} * \frac{517.94 \text{ g } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} = 0.0268 \frac{\text{g } H_2PtCl_6}{\text{g soporte}}$$

- Para 1.5 % de Pt

$$\frac{0.015 \text{ g de Pt}}{0.985 \text{ g de soporte}} = 0.0152 \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}}$$

$$0.0152 \frac{\text{g Pt}}{\text{g soporte}} * \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.084 \text{ g Pt}} * \frac{517.94 \text{ g } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} = 0.0404 \frac{\text{g } H_2PtCl_6}{\text{g soporte}}$$

Como el precursor de platino (H_2PtCl_6) es líquido, es necesario dividir entre su densidad, así por ejemplo para 1.5 % de Pt se tiene:

$$0.0404 \frac{\text{g } H_2PtCl_6}{\text{g soporte}} * \frac{\text{mL}}{4 \text{ g } H_2PtCl_6} = 0.0101 \frac{\text{mL}}{\text{g soporte}}$$

Anexo C: Cálculos de porcentaje (%) de HDO de vainillin

Para calcular el porcentaje de hidrogenación de vainillina de cada catalizador a cualquier tiempo de reacción, se divide la sumatoria de productos sin oxígeno entre la sumatoria de productos totales más el reactivo. Matemáticamente esta relación se puede expresar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\%HDO = \frac{\Sigma(\text{Área de productos sin oxígeno})}{\Sigma(\text{Área de productos total}) + \text{reactivo}} 100$$

El área de todos los compuestos se obtiene a partir de cromatografía de gases a un tiempo de reacción específico. La Tabla C1 muestra las áreas obtenidas del cromatógrafo a 4 horas de reacción para el catalizador Pt(1)/Ga(5)-SBA-15.

Tabla C1: Áreas cromatográficas de productos y reactivos a 4 horas de reacción HDO de vainillina.

Productos	Áreas
<i>n</i>-heptano	54.38
Fenol	1.24
<i>n</i>-decano	1545.78
Cresol	16.79
Vainillina	171.20
<i>n</i>-hexadecano	684.03
Ácido siringico	3.01
Productos sin identificar	52.09

$$\%HDO = \frac{54.38 + 1545.78 + 684.03}{2357.32 + 171.20} 100$$

$$\%HDO = \frac{2284.19}{2528.52} 100 = 90 \%$$