



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Efecto de soportes híbridos en la eficiencia de catalizadores basados en Ni para aplicaciones catalíticas

Por

Nicole Andrea Manríquez Medel

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesora guía

Tatiana Bustamante Betancur

Ingeniera supervisora

Catalina Castro Elgueta

Profesora comisión

Constanza Arriagada Gajardo

Agosto 2025

Concepción, Chile

©2025 Nicole Andrea Manríquez Medel

©2025 Nicole Andrea Manríquez Medel

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Primero quiero agradecer a mis padres, Miguel y Genoveva, por su constante preocupación y su confianza en mí. Por todo el esfuerzo y sacrificio que me han dedicado.

A mi hermana y mi sobrina, Fernanda y Trinidad, por su apoyo y amor incondicional. Por ser siempre un ejemplo para mí y por estar en los momentos buenos y malos.

A mi mejor amiga, Amapola, por todos los buenos momentos que hemos tenido. Porque en pocos años te convertiste en una de las personas más importantes para mí. Gracias por todo el cariño y la comprensión que me has dado.

A mi profesora guía, profesora Tatiana, por su preocupación, paciencia y disposición. Gracias por compartir su pasión por la ciencia, por orientarme en estos meses y por creer en mí. También, quiero agradecer al profesor Romel, porque con sus clases conocí el mundo de la catálisis.

A mi ingeniera supervisora, Catalina. Gracias por tu ayuda y orientación durante estos meses.

Al equipo de CarboCat por ser una gran compañía en todos estos meses. Gracias por hacer un poco más fácil los días de laboratorio.

Finalmente, agradecer a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través del proyecto FONDECYT Iniciación N°11240126 y al Proyecto INGE21007 por financiar parte de esta investigación.

Resumen

La anilina es un compuesto químico de gran importancia para la industria, especialmente como intermediario en la síntesis de productos farmacéuticos. Su producción se realiza principalmente mediante la hidrogenación catalítica de nitrobenzeno, empleando catalizadores basados en metales nobles. No obstante, en los últimos años ha crecido el interés en usar metales no nobles como el níquel por su buen rendimiento y menor costo. Un aspecto clave en la eficiencia del catalizador es la naturaleza del soporte, ya que influye directamente en la dispersión y estabilidad. En este contexto, los soportes híbridos —que combinan las propiedades de materiales inorgánicos y orgánicos— han despertado interés debido a los efectos sinérgicos que pueden aportar. Por ello, el presente trabajo propone estudiar el efecto de este tipo de soportes en la hidrogenación selectiva de nitrobenzeno.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de níquel sobre soportes orgánico (Biochar), inorgánico (SiO_2) e híbridos mediante impregnación húmeda seguido de tratamientos térmicos de pirólisis y reducción. Las propiedades fisicoquímicas, morfológicas y superficiales de los catalizadores se caracterizaron mediante técnicas como TGA, TPR- H_2 , TGA-MS, adsorción de N_2 , SEM, XRD y FT-IR. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrogenación de nitrobenzeno llevada a cabo en un reactor batch a 100°C , 20 bar de H_2 , 700 rpm de agitación y durante 5 horas.

Los resultados indicaron que los soportes híbridos presentaron una mayor funcionalización superficial y los catalizadores preparados sobre ellos mostraron una reducción del Ni a menor temperatura. En cuanto a los resultados cinéticos, se tiene que el catalizador Ni/ SiO_2 -H muestra el mejor rendimiento en la reacción, llegando a un 100% de conversión en 3 horas, superando el rendimiento de los catalizadores con soporte tradicional. Además, los datos cinéticos revelaron un comportamiento de orden cero respecto al nitrobenzeno, sugiriendo una saturación de la superficie del catalizador. Asumiendo este comportamiento cinético, se calcularon los parámetros cinéticos, donde el catalizador Ni/ SiO_2 -H tiene la mayor TOF ($0,119 \text{ s}^{-1}$). La estabilidad se evaluó mediante pruebas de reciclo, identificándose una pérdida de actividad atribuida principalmente a la oxidación del níquel.

Este trabajo demostró que la incorporación de soportes híbridos orgánico-inorgánicos en catalizadores de níquel mejora sus propiedades estructurales y catalíticas en la hidrogenación de nitrobenzeno. Los catalizadores híbridos alcanzaron mayores velocidades de reacción y mejores estabilidades, confirmando el potencial de los soportes híbridos como plataformas versátiles para catalizadores activos y sostenibles en la síntesis de intermediarios farmacéuticos.

Abstract

Aniline is a chemical compound of great industrial importance, particularly as an intermediate in the synthesis of pharmaceuticals. Its production is mainly carried out through the catalytic hydrogenation of nitrobenzene using noble metal-based catalysts. However, in recent years, there has been growing interest in using non-noble metals such as nickel, due to their good catalytic performance and lower cost. A key aspect of catalyst efficiency is the nature of the support, as it directly affects dispersion and stability. In this context, hybrid supports—combining the properties of inorganic and organic materials—have attracted attention due to the synergistic effects they can provide. Therefore, this work aims to study the effect of such supports on the selective hydrogenation of nitrobenzene.

Nickel catalysts supported on organic (biochar), inorganic (SiO_2), and hybrid materials were synthesized by wet impregnation followed by pyrolysis and reduction thermal treatments. Their physicochemical, morphological, and surface properties were characterized by TGA, H_2 -TPR, TGA-MS, N_2 adsorption, SEM, XRD, and FT-IR. Catalytic activity was evaluated in the hydrogenation of nitrobenzene using a batch reactor at 100 °C, 20 bar H_2 , 700 rpm stirring, for 5 hours.

The results indicated that hybrid supports exhibited higher surface functionalization, and catalysts prepared on them showed nickel reduction at lower temperatures. Kinetic studies revealed that the Ni/ SiO_2 -H catalyst achieved the best performance, reaching 100% conversion in 3 hours, outperforming catalysts with traditional supports. Moreover, kinetic data showed a zero-order behavior with respect to nitrobenzene, suggesting surface saturation of the catalyst. Assuming this behavior, kinetic parameters were calculated, with Ni/ SiO_2 -H displaying the highest TOF (0.119 s^{-1}). Catalyst stability was assessed by recycling tests, showing activity loss mainly due to nickel oxidation.

This work demonstrated that incorporating hybrid organic-inorganic supports into nickel catalysts improves their structural and catalytic properties in the hydrogenation of nitrobenzene. Hybrid-supported catalysts achieved higher reaction rates and better stability, confirming their potential as versatile platforms for active and sustainable catalysts in the synthesis of pharmaceutical intermediates.

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Objetivos	5
2.1	Objetivo general	5
2.2	Objetivos específicos	5
3.	Metodología.....	6
3.1	Materiales	6
3.2	Preparación de catalizadores	6
3.2.1	Precursor de Ni/SiO ₂	6
3.2.2	Precursor de Ni/BC	6
3.2.3	Precursores de Ni/SH	7
3.2.4	Tratamientos térmicos	7
3.3	Caracterización de catalizadores	8
3.3.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	8
3.3.2	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	8
3.3.3	Adsorción de N ₂ : Método BET y BJH.....	9
3.3.4	Difracción de rayos X (XRD).....	9
3.3.5	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	10
3.3.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	11
3.3.7	Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)	11
3.4	Ensayos catalíticos.....	12
3.4.1	Reacción de hidrogenación de nitrobenzono	12
3.4.2	Reciclos de hidrogenación de nitrobenzono	12
3.4.3	Actividad catalítica.....	13
3.5	Limitaciones de transporte	15

4.	Resultados y discusión	16
4.1	Caracterizaciones	16
4.2	Resultados cinéticos.....	29
5.	Conclusiones	35
6.	Recomendaciones	36
7.	Referencias	37
8.	Anexos	43
8.1	Memoria de cálculo para impregnaciones húmedas	43
8.2	Limitaciones de transporte	44
8.3	TGA en N ₂ para harina de trigo.....	45
8.4	TGA en N ₂ para la sílice	45
8.5	Imágenes SEM.....	46
8.6	Conversión de NB y selectividades	47
8.7	Ajustes cinéticos de orden 0 y 1	48
8.8	TPR-H ₂ de catalizadores usados.....	49

Índice de figuras

Figura 1.1. Mecanismo de reacción de la hidrogenación de nitrobenzeno. Adaptado de [6].....	2
Figura 4.1. Perfiles TGA en N ₂ de precursores de catalizadores híbridos. (a) Ni/SiO ₂ -H (b) Ni/SiO ₂ -BC y (c) SiO ₂	17
Figura 4.2. Perfiles TPR-H ₂ de los catalizadores (a) Ni/SiO ₂ , (b) Ni/SiO ₂ -H, (c) Ni/SiO ₂ -BC y (d) Ni/BC.....	19
Figura 4.3. Perfil MS de la señal de CH ₄ y CO ₂ para los catalizadores (a) Ni/SiO ₂ -H, (b) Ni/SiO ₂ -BC y (c) Ni/BC.....	20
Figura 4.4. Imágenes SEM (a) Ni/SiO ₂ (b) Ni/SiO ₂ -BC (c) Ni/SiO ₂ -H y (d) Ni/BC	21
Figura 4.5. Mapeo elemental de catalizadores (a) Ni/SiO ₂ (b) Ni/SiO ₂ -H (c) Ni/SiO ₂ -BC y (d) Ni/BC.	24
Figura 4.6. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K de los catalizadores.....	25
Figura 4.7. Espectro FT-IR de los catalizadores. (a) Espectro de 400 a 4000 cm ⁻¹ , (b) zoom de 2700 a 4000 cm ⁻¹ y (c) zoom de 1100 a 2100 cm ⁻¹	27
Figura 4.8. Difractogramas XRD de catalizadores.	28
Figura 4.9. Conversión de nitrobenzeno en función del tiempo para la hidrogenación de nitrobenzeno.....	30
Figura 4.10. Reciclabilidad de los catalizadores (a) Ni/SiO ₂ , (b) Ni/SiO ₂ -H y (c) Ni/SiO ₂ -BC.	33
Figura 8.1. TGA en N ₂ para harina de trigo.....	45
Figura 8.2. TGA en N ₂ de la sílice.	45
Figura 8.3. Imágenes SEM (a) Ni/BC (b) Ni/SiO ₂ -BC (c) Ni/SiO ₂ -H y (d) Ni/SiO ₂	47
Figura 8.4. Conversiones y selectividades de las reacciones. (a) Ni/BC (b) Ni/SiO ₂ -BC (c) Ni/SiO ₂ -H y (d) Ni/SiO ₂	47
Figura 8.5. Ajustes cinéticos para (a) orden 0 de Ni/SiO ₂ , (b) orden 1 de Ni/SiO ₂ , (c) orden 0 de Ni/SiO ₂ -H, (d) orden 1 de Ni/SiO ₂ -H, (e) orden 0 de Ni/SiO ₂ -BC, (f) orden 1 de Ni/SiO ₂ -BC, (g) orden 0 de Ni/BC (h) orden 1 de Ni/BC.....	49
Figura 8.6. Perfiles TPR-H ₂ de catalizadores usados en pruebas de reciclabilidad (a) Ni/SiO ₂ , (b) Ni/SiO ₂ -H y (c) Ni/SiO ₂ -BC.....	50

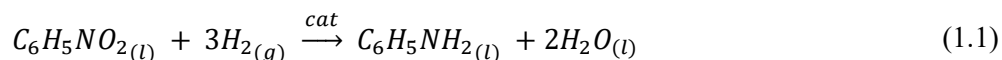
Índice de tablas

Tabla 4.1. Porcentajes en peso de níquel en los catalizadores	16
Tabla 4.2. Composición química de los catalizadores.....	22
Tabla 4.3. Propiedades texturales de los catalizadores.....	25
Tabla 4.4. Tamaño y dispersión de partículas de níquel en los catalizadores.....	29
Tabla 4.5. Rendimientos catalíticos de los catalizadores.....	30
Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de los catalizadores.....	31
Tabla 8.1. Masas requeridas para la síntesis de los catalizadores.	43

1. Introducción

La anilina es una amina aromática esencial para la fabricación de compuestos de alto valor agregado, incluyendo fármacos, colorantes, pigmentos y agroquímicos. Este compuesto aromático contiene un grupo amino que le proporciona una reactividad única, convirtiéndolo en un intermediario relevante para producir diversos compuestos [1-3]. Las anilinas forman parte de las subestructuras de muchos compuestos farmacéuticos, como por ejemplo, el paracetamol, analgésico y antipirético ampliamente utilizado, derivado acetilado del *p*-aminofenol; la bicalutamida, utilizada como antiandrógeno en el tratamiento del cáncer de próstata, contiene el componente *p*-ciano-*m*-trifluoroanilina en su estructura; el antibiótico Linezolid tiene un componente de *m*-fluoro-*p*-morfolinoanilina; entre otros [4].

La reducción de nitrobenceno a anilina es uno de los métodos más importantes para la síntesis de anilina [5]. El método tradicional en la industria es la reducción no catalítica del nitrobenceno, llevado a cabo con agentes reductores como el hidrosulfito de sodio, hierro, estaño o zinc, los cuales presentan problemas ambientales debido a la gran cantidad de ácidos residuales generados durante el proceso. Los catalizadores heterogéneos de hidrogenación han surgido como una alternativa prometedora para la reducción de los nitrocompuestos dado que minimizan la generación de desechos, y permiten un enfoque ecológico y altamente eficiente para la síntesis de anilina [6].



La reacción química de la hidrogenación de nitrobenceno se presenta en la Ecuación 1.1. Generalmente, ésta se describe mediante el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood (LH), donde ambos reactivos se adsorben previamente en la superficie del catalizador. Una vez adsorbidos, interactúan entre sí sobre dicha superficie, dando lugar a la formación de productos que posteriormente se desorben del catalizador [7].

El primer mecanismo de reacción para la hidrogenación de nitrobenceno fue propuesto por Haber, y es actualmente el más aceptado. Este mecanismo contempla dos rutas posibles, tal como se observa en la Figura 1.1. En la ruta directa, el nitrobenceno se reduce rápidamente para formar nitrosobenceno, el cual luego se transforma en fenilhidroxilamina, que finalmente se reduce a anilina. También es posible una ruta de condensación, especialmente en condiciones básicas. Esta ruta se inicia con la deshidratación intermolecular entre nitrosobenceno y fenilhidroxilamina, que conduce a la formación

de compuestos azo y azoxi por condensación. A continuación, estos compuestos se reducen a hidrazo y, finalmente, a anilina [6, 8]. La magnitud de las reacciones de condensación depende en gran medida del catalizador utilizado, la concentración de las especies de reacción y la actividad del hidrógeno. Cuando esta última es alta, dominan las reacciones de hidrogenación, y la magnitud de las reacciones de condensación es menor [2]. La hidrogenación de la fenilhidroxilamina presenta la mayor barrera de activación y es el paso limitante de la velocidad debido a la ruptura del enlace N=O [9].

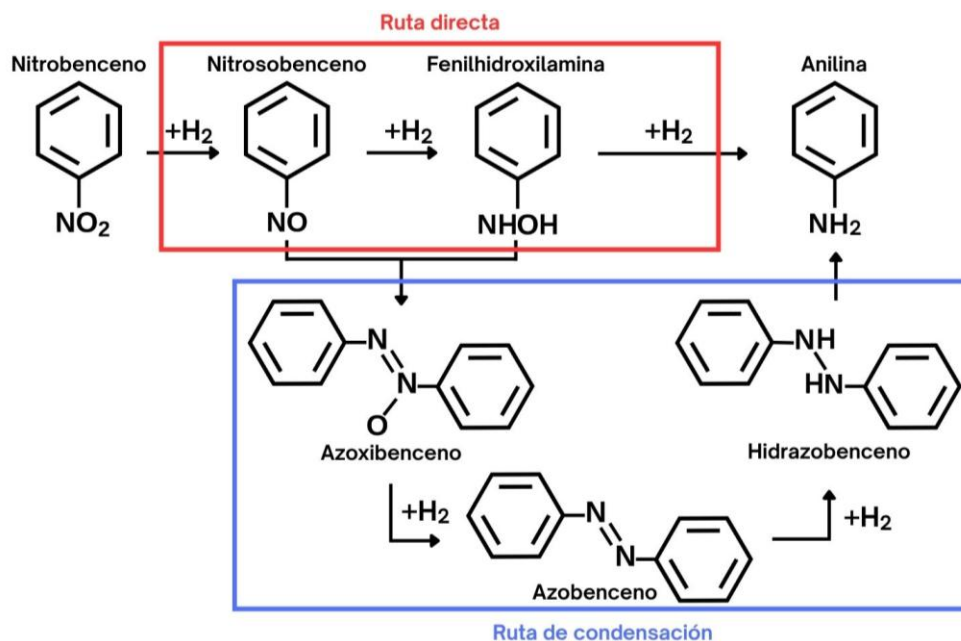


Figura 1.1. Mecanismo de reacción de la hidrogenación de nitrobenceno. Adaptado de [6].

Los metales nobles tienen una alta capacidad de activar el hidrógeno y han sido ampliamente reportados como catalizadores para la hidrogenación del nitrobenceno. Sin embargo, las aplicaciones prácticas y a gran escala de estos metales se ven seriamente limitadas por su escasez y su elevado precio [10, 11]. Es importante destacar que cada vez son más numerosos los estudios que reportan el uso de catalizadores basados en metales de transición, los cuales son abundantes en la tierra y han demostrado una actividad prometedora en las reacciones de transferencia de hidrógeno [12]. Esto podría explicarse porque los metales de transición del grupo VIII de la tabla periódica cumplen con las condiciones para lograr una buena activación del hidrógeno [13]. Los metales de transición, incluidos el Ni, Fe y Co, son alternativas prometedoras debido a sus abundantes reservas, bajo costo y buen rendimiento catalítico para la hidrogenación de nitrobenceno bajo determinadas condiciones [14].

El níquel se utiliza ampliamente en reacciones de hidrogenación, ofreciendo un bajo costo y una actividad moderada en comparación con metales nobles [15]. Esto último se puede explicar por el tipo de coordinación que se genera con el grupo nitro de la molécula de nitrobenzeno. Hay dos tipos de coordinación: mediante enlaces π del grupo nitro y a través del átomo de oxígeno. La contribución de la interacción controlada por los enlaces π aumenta con el potencial de oxidación-reducción de los elementos. Este tipo de coordinación genera una mayor actividad catalítica y mayor selectividad. El níquel presenta un potencial redox intermedio (-0.25 eV) en comparación con otros metales de transición como el hierro (-0.44 eV) y el cobalto (-0.28 eV), y los metales nobles como el rutenio (0.79 eV), el paladio (0.89 eV) y el platino (0.98 eV), lo que le permite generar los dos tipos de coordinación dependiendo de las condiciones de reacción [13].

La selección del soporte adecuado desempeña un papel fundamental en determinar la actividad de un catalizador en cualquier reacción. La sílice (SiO_2) es un excelente material de soporte para catalizadores gracias a sus excepcionales propiedades químicas y físicas [16]. Estas características incluyen una gran área superficial, estabilidad química, térmica y mecánica, una distribución de poros altamente uniforme, alta capacidad de adsorción y una red porosa ordenada para la libre difusión de sustratos y productos de reacción [17]. Sin embargo, los óxidos irreducibles como el SiO_2 son relativamente inertes [18], por lo que no tienen ningún aporte directo a la reacción química.

Por otro lado, los soportes carbonosos presentan ciertas ventajas como soportes catalíticos al ser relativamente económicos, poseer una gran área superficial, previenen que ocurra la reacción de condensación, porosidad variable, facilidad de movilidad electrónica, alta estabilidad térmica, resistencia mecánica, y fácil recuperación del metal soportado [19, 20]. Además, estos soportes pueden aportar a la reacción mediante la adsorción de reactivos por la presencia de capas grafiticas expuestas, carbones insaturados y sitios superficiales con grupos funcionales no completamente coordinados, que actúan como centros activos adicionales. En este sentido, el papel de los grupos funcionales oxigenados superficiales (e.g. $-\text{CO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$, $-\text{OH}$) es fundamental en cuanto a su influencia en cambios de características físicas como la polaridad, hidrofobicidad, acidez y estado electrónico [19]. También, estos grupos pueden formar sitios de anclaje para los precursores metálicos, aumentando la dispersión del catalizador [21]. Pese a estas cualidades favorables, sólo una pequeña cantidad del carbón activado producido a nivel mundial ($<1\%$) se utiliza como soporte de catalizador. Una posible razón puede ser la falta de reproducibilidad debido a composiciones inconsistentes de precursores de carbón [22].

Los catalizadores híbridos orgánico-inorgánicos ofrecen propiedades únicas que los diferencian tanto de los catalizadores exclusivamente inorgánicos, como de los puramente orgánicos. Esto se debe a que combinan las ventajas de los sólidos inorgánicos, alta estabilidad mecánica, térmica y estructural, con las de las moléculas orgánicas o macromoléculas, flexibilidad y funcionalidad [23]. Los materiales híbridos no constituyen una simple mezcla de un componente orgánico con otro inorgánico, sino que la coexistencia sinérgica de ambos dominios puede generar propiedades adicionales y beneficiosas [24].

Rao et al. sintetizaron catalizadores Fe/SiO₂/Biochar mediante co-pirólisis de FeCl₃ y harina de trigo en presencia de nanopartículas de SiO₂. El componente de biochar poroso aumentó el área superficial específica y los sitios ácidos de los catalizadores. Los sitios metálicos en el catalizador y los grupos funcionales en la superficie del biochar proporcionan conjuntamente sitios activos acelerando la cinética y suavizando las condiciones de operación [25].

Frente a la creciente demanda de alternativas catalíticas que sean eficientes, económicas y ambientalmente sostenibles, los catalizadores con soporte híbrido que combinan materiales orgánicos e inorgánicos se presentan como una alternativa prometedora. La incorporación de biochar junto con sílice podría mejorar las propiedades del catalizador al aportar funcionalización superficial y estabilidad estructural.

En base a lo anterior, en este trabajo se sintetizaron catalizadores con diferentes tipos de soportes y se analizaron sus propiedades y su actividad catalítica para estudiar cómo influye la naturaleza del soporte híbrido en el desempeño catalítico del níquel durante la hidrogenación de nitrobenzén, la cual es una reacción clave para la generación de productos farmacéuticos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la influencia de la naturaleza del soporte (orgánico, inorgánico e híbrido) en el desempeño catalítico de sistemas basados en níquel para la hidrogenación selectiva de nitrobenzeno con potencial aplicación en la síntesis de compuestos de interés farmacéutico.

2.2 Objetivos específicos

- Implementar estrategias de síntesis basadas en impregnación húmeda para la preparación de catalizadores de níquel soportados sobre materiales orgánicos, inorgánicos e híbridos.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales de los catalizadores sintetizados mediante técnicas de caracterización como TGA, TPR-H₂, FTIR, XRD, SEM y adsorción/desorción de N₂ y su efecto en la actividad catalítica
- Determinar la estabilidad de los catalizadores en condiciones de operación mediante pruebas de reutilización, identificando posibles mecanismos de desactivación.

3. Metodología

3.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de los catalizadores incluyeron etanol absoluto (Merck, CAS no. 64-17-5, $\leq 100\%$), nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, CAS no. 13478-00-7, 99.5%), óxido de silicio SiO_2 (Saint-Gobain Norpro, SS61138), biochar obtenido a partir de sarmiento de uva, harina de trigo y agua destilada. Para la reacción de hidrogenación de nitrobenzono se emplearon etanol absoluto (Merck, CAS no. 64-17-5, $\leq 100\%$), nitrobenzono (Merck, CAS no. 98-95-3, $\leq 100\%$), hidrógeno (Air Liquide, 99.999%), nitrógeno (Air Liquide, 99.999%) y aire (Air Liquide).

3.2 Preparación de catalizadores

Se prepararon 4 catalizadores metálicos de níquel mediante el método de impregnación húmeda, cada uno con una carga metálica de 15 wt. % y diferentes tipos de soportes: uno de sílice (SiO_2), uno de biochar (BC) y dos soportes híbridos (SH) compuestos por un material inorgánico, como la sílice, y un material orgánico, como el biochar. La nomenclatura para los catalizadores es: Ni/SiO_2 para el de níquel sobre sílice, Ni/BC para el de níquel sobre biochar y Ni/SH para los de níquel sobre soportes híbridos.

3.2.1 Precursor de Ni/SiO_2

Para llevar a cabo la síntesis del precursor del catalizador de níquel soportado sobre sílice, se calculó la masa necesaria de nitrato de níquel hexahidratado para alcanzar la carga metálica deseada, y se disolvió en 100 mL de etanol absoluto en un vaso precipitado. La solución preparada se agregó a un matraz de fondo redondo y se añadió la sílice. La impregnación húmeda se realizó en un rotavapor a 90°C por 1 hora aproximadamente para lograr evaporar todo el etanol del matraz. Finalmente, se colocó el matraz en una estufa a 40°C por 24 horas para secar completamente el material preparado.

3.2.2 Precursor de Ni/BC

Para la preparación del precursor del catalizador de níquel soportado sobre biochar, se agregó la masa necesaria de nitrato de níquel a un vaso precipitado con 40 mL de etanol y se revolvió con un agitador magnético por 15 min para lograr que todo el nitrato de níquel estuviese disuelto. Luego, se agregó la masa de biochar al mismo vaso precipitado y, para lograr una buena impregnación, se utilizó una placa calefactora con agitador magnético a 90°C , con una agitación de 150 rpm durante 2 horas hasta lograr una pasta negra húmeda, la cual, finalmente, se secó en una estufa a 100°C por 24 horas.

3.2.3 Precursores de Ni/SH

Para realizar la síntesis de los precursores de los catalizadores de níquel sobre soportes híbridos, se agregó la masa necesaria de nitrato de níquel, la masa de sílice y la masa de biochar o de la harina de trigo a un mortero y se mezcló con un pistilo. Luego, se agregaron 10 mL de agua destilada al mortero y se mezcló hasta obtener una pasta homogénea. Finalmente, se colocó el mortero en una estufa a 100°C por 24 horas para lograr secar completamente el catalizador. Se prepararon 2 catalizadores con soporte híbrido, uno, utilizando harina de trigo como precursor de biochar, y otro, usando el biochar ya preparado a partir de sarmiento de uva. La nomenclatura para cada uno de ellos es Ni/SiO₂-H y Ni/SiO₂-BC, respectivamente.

3.2.4 Tratamientos térmicos

Los catalizadores preparados fueron sometidos a tratamientos térmicos como calcinación, pirólisis y reducción. La calcinación y la pirólisis consisten en calentar un sólido a altas temperaturas bajo cierta atmósfera con el objetivo de descomponer los precursores de níquel y obtener su respectivo óxido (NiO). En este caso, para la calcinación se utilizó una atmósfera de aire y dado que el catalizador Ni/SiO₂ es totalmente inorgánico, fue el único sometido a este tratamiento. Se colocó el catalizador en una mufla a 500°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. El resto de los catalizadores fueron sometidos al tratamiento de pirólisis bajo una atmósfera de N₂ dado que poseen una parte orgánica que se descompondría por completo si fuesen sometidos a calcinación. Esto se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable con un flujo de 30 mL/min de N₂ y una rampa de calentamiento de 5°C/min. La temperatura de pirólisis fue de 350°C para el catalizador Ni/BC, mientras que, para los catalizadores Ni/SH, la temperatura fue determinada por un análisis termogravimétrico (TGA).

Finalmente, la reducción es un proceso que busca convertir el óxido metálico en su fase metálica mediante el uso de un agente reductor. Los catalizadores se redujeron en un reactor de acero inoxidable con un flujo de 30 mL/min de H₂ y una rampa de calentamiento de 5°C/min. La temperatura de reducción para los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/BC fue de 500°C, en cambio, para los catalizadores Ni/SH, la temperatura fue determinada por un análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR).

3.3 Caracterización de catalizadores

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se llevó a cabo un TGA dinámico, donde la muestra se calienta en una atmósfera determinada y con una rampa de temperatura controlada [26]. El análisis se hizo hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min y en una atmósfera de N₂, con el objetivo de obtener las condiciones adecuadas para el tratamiento de pirólisis. El proceso se realizó en el equipo NETZSCH STA 409 PC/PG del laboratorio CarboCat del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción.

El análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía de masas (TGA-MS) combina esta técnica con la espectroscopía de masas de los gases desprendidos de la termobalanza, lo que permite identificar la naturaleza de los compuestos formados durante el proceso térmico. La conexión entre la termobalanza y el espectrómetro de masas se realiza mediante un tubo capilar inerte y calefaccionado para así evitar la condensación de los productos menos volátiles y transportar parte de los gases desprendidos hacia la cámara de ionización del espectrómetro de masas. Este equipo permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z) [26].

El análisis TGA-MS fue realizado con el objetivo de evaluar la descomposición térmica de los catalizadores híbridos en el proceso de reducción. Se realizó en el laboratorio CarboCat de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, con el equipo NETZSCH STA 409 PC/PG, utilizando una mezcla 5% H₂/Ar hasta 800°C con una rampa de 5°C/min.

3.3.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada se llevó a cabo en un analizador de quimisorción ChemBET TPR/TPD de Quantachrome, el cual cuenta con un horno donde se sitúa la muestra y permite el paso controlado de diferentes combinaciones de gases ya sean puros o mezclas. La salida del horno está conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que cuantifica los gases desprendidos. Para la reducción térmica programada (TPR) el gas que se detecta es el H₂ que pasa a través de la muestra. A partir de la variación de su concentración es posible determinar la cantidad de hidrógeno consumido y determinar el grado de reducción de las especies metálicas del material [26]. Para la realización de

este análisis, se necesitó una muestra de 50 mg del catalizador, la cual se colocó en un reactor de tubo de cuarzo en forma de “U”, intercaladas entre dos capas de lana de cuarzo. Antes del TPR, se realizó un pretratamiento para eliminar la humedad e impurezas, el cual consistió en un flujo de 50 mL/min de Ar a 110°C por 30 minutos, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Para el TPR se utilizó un flujo de 40 mL/min de una mezcla 5% H₂/Ar hasta 800°C con una rampa de 5°C/min.

3.3.3 Adsorción de N₂: Método BET y BJH

La superficie de un material se define a través de la fisisorción. La manera más usual de calcular el área superficial es mediante la cuantificación de la cantidad de N₂ que se adhiere a una cantidad específica del material. Este proceso se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 77 K, evaluando la adsorción en relación con la presión de N₂. Generalmente, este fenómeno se describe utilizando la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [27].

El método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) es una técnica fisicoquímica utilizada para determinar la distribución del tamaño de poros mesoporosos (de 2 a 50 nanómetros) en materiales sólidos. Utiliza una versión modificada de la ecuación de Kelvin y se basa en cómo el nitrógeno (u otro gas) se desorbe paso a paso, simulando el vaciado de los poros a medida que baja la presión. Sin embargo, para mejorar la precisión, el método también se corrige por la presencia de una película multicapa de gas que permanece en las paredes del poro [28].

Se utilizó el método BET y BJH para determinar la distribución de tamaño de poros y el área específica de los catalizadores. Se llevaron a cabo análisis de fisisorción de N₂ a 77 K en el laboratorio CARBOCAT, perteneciente al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, utilizando un dispositivo Micromeritics Gemini VII 2390 t.

3.3.4 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica experimental de caracterización a nivel de volumen que permite determinar la estructura atómica y molecular de sólidos cristalinos. Su principio se basa en que, al incidir un haz de rayos X sobre un sólido cristalino, la disposición de los átomos provoca que el haz se difracte en múltiples direcciones específicas. Un difractograma de rayos X es la “huella dactilar” de un sólido cristalino ya que revela información crucial como la celda unitaria, la distribución de densidad electrónica, el tamaño de cristal y la deformación interna dentro del sólido cristalino. La forma de los picos (posición, y el ancho completo a la mitad de la máxima intensidad

(FWHM)) está relacionada con el tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer, como se muestra en la Ecuación 3.1 [29].

$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde d_p es el tamaño del cristal, K es una constante adimensional que depende de la forma del cristalito y de su distribución de tamaños, β es el ancho del pico a la mitad de la máxima intensidad (FWHM) expresado en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ es la posición del pico, también en radianes. Como β se mide como el FWHM, entonces K tiene un valor de 0.94.

Una vez obtenido el tamaño de cristal o diámetro de partícula (d_p), es posible obtener la dispersión mediante la Ecuación 3.2, donde v_m y a_m corresponden al volumen y área ocupada por un átomo metálico en el seno del material, respectivamente [28].

$$D = \frac{6(a_m/v_m)}{d_p} \quad (3.2)$$

Los catalizadores fueron analizados en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción, en un difractómetro Bruker AXS D4 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), a una velocidad de barrido estándar para un rango de medición angular de 10° a 90° .

3.3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre $0,7$ y $1.000 \mu\text{m}$. La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes. Esta técnica permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra [26].

Se utilizó esta técnica con el objetivo de conocer los grupos funcionales de cada catalizador. Los espectros FT-IR de los catalizadores se registraron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} mediante un

espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Nicolet Nexus, empleando el método de pellet de KBr en modo de transmisión.

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), la imagen se obtiene al escanear la superficie de la muestra con una sonda finamente enfocada, de manera sincronizada con el registro de la señal del detector en una matriz para formar una imagen digital. Las señales altas del detector se traducen en un mayor brillo en la imagen [28]. Esta técnica se complementa con espectroscopia de dispersión de energía (EDS), donde una muestra interactúa con un haz de electrones, produciendo fluorescencia de rayos X, lo cual se analiza para obtener mapas de composición elemental [29].

El análisis SEM se aplicó a los catalizadores en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS GeminiSEM 360.

3.3.7 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

En la espectroscopía de absorción atómica (AAS) se producen transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los átomos hacia estados excitados mediante la absorción de fotones en el rango de frecuencias visibles. Se mide el cambio en la intensidad del haz de luz al atravesar la llama y se correlaciona con la concentración del elemento, comparándolo con la absorbancia de un estándar de calibración. Las líneas de absorción son características de cada elemento, lo que permite su identificación [28].

Esta técnica se utilizó con el objetivo de conocer el porcentaje en peso de níquel de los catalizadores. Las muestras fueron analizadas en el Servicio de Asistencia Tecnológica (SAT) de la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad de Concepción.

3.4 Ensayos catalíticos

3.4.1 Reacción de hidrogenación de nitrobenzeno

Los catalizadores preparados se utilizaron en la reacción de hidrogenación de nitrobenzeno. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable de 300 mL calefaccionado por una chaqueta calefactora regulada por un controlador de temperatura Omega CN7200. El reactor se posicionó sobre una placa agitadora Heidolph MR Hei-Standard con capacidad máxima de 1400 rpm. Al vaso de vidrio del reactor se le agregó, para todas las reacciones exceptuando las reacciones de reciclo, 50 mL de etanol, 25 mg de catalizador, 500 μ L de nitrobenzeno y un agitador magnético. Una vez cerrado el reactor, se procedió a purgar 3 veces con un flujo de N_2 para desplazar completamente el aire en su interior. Luego, se cargó por última vez con N_2 para iniciar el calentamiento hasta 100°C con una agitación constante de 700 rpm. Cuando la temperatura llegó a la deseada, se purgó el N_2 del reactor y se inyectó 20 bar de hidrógeno para comenzar la reacción. Ésta se llevó a cabo por 5 horas, tras lo cual se detuvo la agitación y el calentamiento, y se dejó enfriar hasta 30°C para extraer el hidrógeno a una temperatura segura. Posteriormente, se abrió el reactor, se sacó el vaso de vidrio y se separó la fase líquida del catalizador con el objetivo de recuperarlo. Finalmente, se limpiaron todas las piezas del reactor y su interior con etanol con el fin de evitar la contaminación en reacciones posteriores.

3.4.2 Reciclos de hidrogenación de nitrobenzeno

Se hicieron reacciones de reciclo utilizando los catalizadores con mejor rendimiento. El primer ciclo de reacción se llevó a cabo del mismo modo descrito anteriormente, con la diferencia de que en esta ocasión se emplearon 50 mg de catalizador y 1000 μ L de volumen de nitrobenzeno. Al finalizar la reacción, se sacó el vaso de vidrio del reactor, se retiró el agitador magnético con pinzas y se enjuagó con etanol para remover el catalizador adherido a su superficie. Luego, la solución del vaso de vidrio se dejó decantar por 12 horas y, transcurrido ese tiempo, se retiró la parte líquida con una micropipeta con el cuidado de no retirar nada de catalizador. Al vaso de vidrio con el catalizador se le añadieron 50 mL de etanol, se agitó vigorosamente para limpiar la superficie del catalizador y se dejó decantar por 2 horas. Una vez decantado el catalizador, se retiró nuevamente el líquido con una micropipeta y se añadieron los 50 mL de solvente y los 1000 μ L de nitrobenzeno, para volver a realizar la reacción con el catalizador ya usado. Este procedimiento se repitió una vez más, completando así un total de tres ciclos de reacción por cada catalizador.

3.4.3 Actividad catalítica

Para hacer un seguimiento a la reacción se tomaron muestras desde la línea de muestreo del reactor a distintos tiempos (0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos). Estas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HP 5890 Serie 2 con el objetivo de observar la concentración del reactivo, de los productos intermedarios y del producto final. La conversión de nitrobenceno, la selectividad de anilina (AN) y la selectividad de los intermedarios se calcularon con las Ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente.

$$X[\%] = \frac{C_{NB,0} - C_{NB,t}}{C_{NB,0}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$S_{AN}[\%] = \frac{C_{AN,t}}{C_{NB,0} - C_{NB,t}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$S_{otros}[\%] = \frac{\sum C_{i,t}}{C_{NB,0} - C_{NB,t}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Donde $C_{NB,0}$ es la concentración de nitrobenceno en el tiempo 0, $C_{NB,t}$ es la concentración de nitrobenceno en el tiempo t, $C_{AN,t}$ es la concentración de anilina en el tiempo t y $C_{i,t}$ es la concentración del intermedario i en el tiempo t.

Se ha estudiado la reacción de hidrogenación de nitrobenceno en diversos catalizadores y se ha observado que su cinética suele ser de primer orden [30] o de orden cero [1, 2, 13, 31] respecto al nitrobenceno. Además, a presiones altas de hidrógeno (20 bar) el orden con respecto a este es cero, debido a que este reactivo está en exceso [2]. El método integral es el más rápido de utilizar para determinar la ley de velocidad si el orden resulta ser cero o de primer orden. En este método se supone el orden de reacción en la ecuación combinada de balance molar en un reactor batch y ley de velocidad, la cual se expresa en la Ecuación 3.6, donde C_{NB} es la concentración de nitrobenceno, k es la constante de velocidad y α es el orden de reacción [32].

$$\frac{dC_{NB}}{dt} = -kC_{NB}^{\alpha} \quad (3.6)$$

La integración de la Ecuación 3.6 permite obtener una expresión analítica de la concentración en función del tiempo. Si el orden supuesto es correcto, la representación gráfica de los datos experimentales deberá ajustarse linealmente a la ecuación correspondiente.

Para una reacción de orden cero, la concentración varía linealmente con el tiempo, de acuerdo con la Ecuación 3.7.

$$C_{NB} = C_{NB,0} - kt \quad (3.7)$$

En cambio, para una reacción de primer orden, la relación entre las concentraciones inicial y final se ajusta a la Ecuación 3.8.

$$\ln\left(\frac{C_{NB,0}}{C_{NB}}\right) = kt \quad (3.8)$$

En ambos casos, si los datos experimentales se ajustan adecuadamente a una de estas ecuaciones, se confirma el orden de reacción correspondiente y se puede determinar la constante cinética k a partir de la pendiente del gráfico.

La velocidad inicial de reacción por unidad de masa de catalizador se calcula con la Ecuación 3.9, donde m_{cat} es la masa de catalizador [32].

$$-r_0 = \frac{k \cdot C_{NB}^\alpha}{m_{cat}} \quad (3.9)$$

La turnover frequency (TOF) se define como el número de revoluciones del ciclo catalítico por unidad de tiempo, es decir, expresa la tasa a la que el ciclo catalítico da la vuelta. Es una normalización de la velocidad de reacción con respecto a los sitios activos del catalizador. Se calcula mediante la Ecuación 3.10 [28].

$$TOF = \frac{r \cdot V_{sol}}{N_T} \quad (3.10)$$

Donde r es la velocidad de reacción en M/s y se obtiene con la Ecuación 3.11. Mientras que, N_T es el número total de sitios activos del catalizador y se calcula a partir de la Ecuación 3.12. En esta ecuación, $Ni \text{ wt. } \%$ es la carga metálica del catalizador, MM_{Ni} es la masa molar de níquel y D es la dispersión del catalizador.

$$r = k \cdot C_{NB}^\alpha \quad (3.11)$$

$$N_T = m_{cat} \cdot \frac{Ni \text{ wt. } \%}{100} \cdot \frac{1}{MM_{Ni}} \cdot D \quad (3.12)$$

3.5 Limitaciones de transporte

Para garantizar que los datos experimentales de hidrogenación reflejen la cinética intrínseca del sistema, fue necesario llevar a cabo las reacciones en condiciones libres de limitaciones por transferencia de masa. Esto es particularmente importante en hidrogenaciones en fase líquida, donde la transferencia de hidrógeno puede representar un factor determinante [2]. Para verificar la ausencia de limitaciones de difusión interna, se utilizó el criterio de Weisz-Prater (Ecuación 3.13). Si se obtiene un valor inferior a 0,3 se puede afirmar la ausencia de limitaciones por transferencia de masa [33].

$$N_{W-P} = \frac{r_0 \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} \quad (3.13)$$

En la Ecuación 3.13, r_0 es la velocidad inicial de reacción, R_p es el radio de partícula, C_s es la concentración superficial de reactivo y D_{eff} es la difusividad efectiva. El criterio W-P debe ser calculado para ambos reactivos.

Para la concentración superficial de nitrobenzeno se puede usar la concentración inicial en el bulk, mientras que, para hidrógeno, se puede usar la ley de Henry ($C_{s,H_2} = P_{H_2}/H$). En el caso de la difusividad efectiva, se utiliza la fórmula de Ternan (Ecuación 3.14), donde D_b es la difusividad molecular, P es un valor experimental ($P=16,3$) y λ es la relación $r_{molécula}/r_{poro}$.

$$D_{eff} = D_b \frac{(1 - \lambda)^2}{1 + P\lambda} \quad (3.14)$$

La difusividad molecular de hidrógeno en etanol se puede calcular con la ecuación de Wilke-Chang modificada (Ecuación 3.15), donde T es la temperatura absoluta, x_{Et} es la fracción molar de etanol, M_{Et} es el peso molecular de etanol, η_{Et} es la viscosidad dinámica de etanol y V_{H_2} es el volumen molar del H_2 .

$$D_{H_2/Et} = 1,1728 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot \frac{\sqrt{x_{Et} M_{Et}}}{\eta_{Et} V_{H_2}^{0,6}} \quad (3.15)$$

Mientras que la difusividad molecular de nitrobenzeno en etanol se calcula con la Ecuación 3.16. Donde $L_{vap,Et}$ es la entalpía de vaporización del etanol y $L_{vap,NB}$ la entalpía de vaporización del nitrobenzeno.

$$D_{NB/Et} = 4,4 \cdot 10^{-15} \cdot T \cdot \frac{L_{vap,Et}^{1/6} V_{Et}^{0,5}}{\eta_{Et} V_{NB}^{0,6} L_{vap,NB}^{0,5}} \quad (3.16)$$

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterizaciones

La Tabla 4.1 muestra los porcentajes reales en peso de níquel de los catalizadores confirmados mediante AAS, esto comprueba que la incorporación del níquel al soporte fue exitosa. La carga metálica real en la mayoría de los catalizadores es cercana al 15% teórico, sin embargo, en el catalizador Ni/SiO₂-H la carga metálica fue mayor al 20%.

Tabla 4.1. Porcentajes en peso de níquel en los catalizadores

Catalizador	Ni wt. %
Ni/SiO ₂	13,6
Ni/SiO ₂ -H	21,3
Ni/SiO ₂ -BC	14,2
Ni/BC	13,9

La elevada carga metálica del catalizador Ni/SiO₂-H podría explicarse por la forma en que se calculó la cantidad de precursor de níquel durante la síntesis, ya que el contenido metálico se estimó en función de la masa total del soporte, que incluía la harina de trigo como precursor del biochar. No obstante, durante el tratamiento térmico (pirólisis), una fracción significativa de esa masa se puede perder (principalmente el componente orgánico). Como consecuencia, tras la pirólisis, la masa final del soporte disminuye considerablemente, mientras que la cantidad de níquel permanece constante. Esto genera una relación níquel/soporte mayor a la prevista, reflejándose en un aumento de la carga metálica medida. En otras palabras, el exceso de níquel no se debe a un error en la dosificación del precursor, sino a una subestimación de la pérdida de masa del soporte durante la pirólisis, lo que altera la proporción final entre metal y soporte en el material sintetizado.

Para analizar el proceso de pirólisis de los catalizadores híbridos se realizó un TGA para cada uno, los cuales se presentan en la Figura 4.1. El catalizador Ni/SiO₂-H presenta una pérdida de masa cercana al 50%, lo cual indica una descomposición significativa del material durante el calentamiento y comprueba la explicación de la elevada carga metálica de este catalizador. Además, la curva de pérdida de masa obtenida mediante TGA no presenta un perfil claramente escalonado, lo que sugiere que los compuestos intermedios generados durante el calentamiento no son particularmente estables [34]. Estos resultados se pueden atribuir al hecho de que, durante la síntesis de este catalizador, se

utilizó harina de trigo como precursor del biochar, por lo que el proceso de pirólisis ocurre in situ durante la preparación del material, generándose el biochar directamente en la mezcla. Este fenómeno explica tanto la mayor pérdida de masa como la falta de escalonamiento, ya que los procesos de descomposición y carbonización ocurren de manera superpuesta.

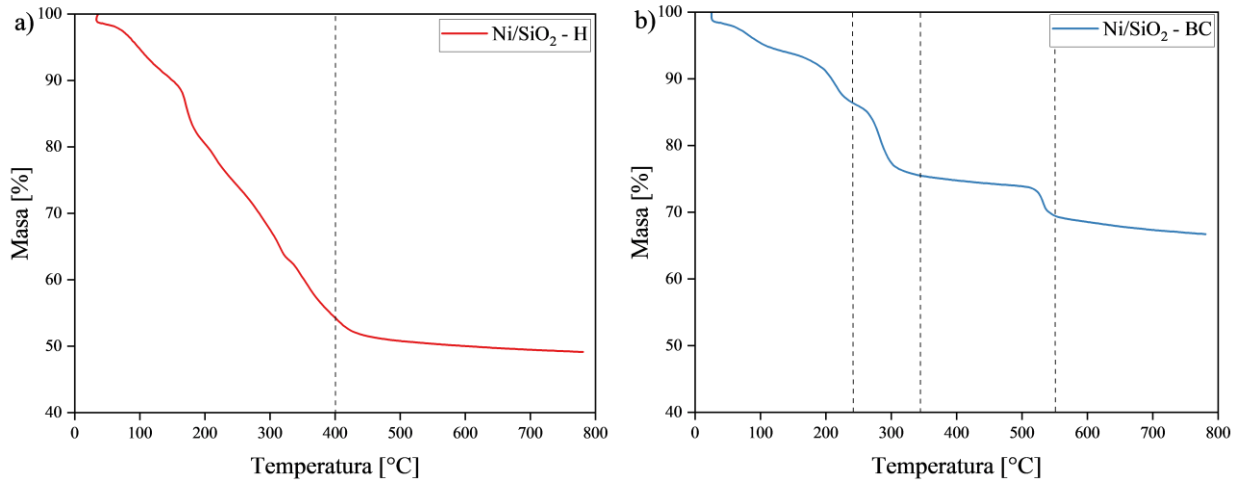


Figura 4.1. Perfiles TGA en N₂ de precursores de catalizadores híbridos. (a) Ni/SiO₂-H (b) Ni/SiO₂-BC y (c) SiO₂.

En cambio, el catalizador Ni/SiO₂-BC, sintetizado a partir de biochar ya preparado, presenta una pérdida de masa menor, cercana al 30%, y una curva de TGA con escalonamientos más marcados. Esto indica una mayor estabilidad térmica de los compuestos presentes y la existencia de etapas más diferenciadas de descomposición. Estas etapas corresponden a 4 regiones de pérdida de masa. La primera, a temperaturas bajas, se puede asociar a la eliminación del agua que está fisisorbida en la superficie y/o solventes residuales del proceso de impregnación. La segunda, se debe a la descomposición del precursor de níquel (nitrato de níquel) generando NiO [35]. La tercera región corresponde a la pirólisis del biochar o de grupos funcionales. Y, por último, en la cuarta región se estabiliza la pérdida de masa por lo que esa temperatura corresponde a la temperatura de pirólisis. Esta última región también se puede ver en el catalizador Ni/SiO₂-H. De esta forma, la temperatura de pirólisis para el catalizador Ni/SiO₂-BC es de 550°C, mientras que para Ni/SiO₂-H es de 400°C.

Para confirmar que la harina utilizada en Ni/SiO₂-H genera efectivamente biochar durante el calentamiento, se realizó un análisis TGA independiente de la harina pura bajo atmósfera de N₂. Como se muestra en el Anexo 8.3, la harina pierde aproximadamente un 75% de su masa, dejando un 25% de residuo sólido correspondiente al biochar. Este resultado corrobora que, durante la síntesis del catalizador, la formación de biochar ocurre efectivamente, y explica tanto la mayor pérdida de masa como la falta de escalonamiento observada en su perfil térmico.

En el Anexo 8.4 se muestra el TGA de la sílice, el cual indica una baja pérdida de masa que se puede atribuir a la eliminación de la humedad presente en la superficie. Esto demuestra que las pérdidas de masa de los catalizadores híbridos se atribuyen principalmente a la descomposición de los componentes orgánicos.

Con el objetivo de analizar la reducibilidad de las especies de níquel presentes en los catalizadores y determinar las condiciones adecuadas del tratamiento térmico, se llevó a cabo un estudio de Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (TPR-H₂). Esta técnica permite identificar las temperaturas a las que se produce la reducción de óxidos metálicos, proporcionando información clave sobre la interacción entre el metal y el soporte. La Figura 4.2 muestra los perfiles TPR-H₂ de los catalizadores. El catalizador Ni/SiO₂ muestra un pico de reducción entre 250°C y 500°C, el cual es característico de las especies NiO [35]. De esta forma la temperatura de reducción de este catalizador es de 500°C. Mientras que los catalizadores híbridos muestran un pico de reducción entre 200°C y 400°C, estableciendo que la temperatura de reducción para estos es de 400°C. Esto demuestra que se logran suavizar las condiciones de reducción al agregar un componente orgánico al soporte, logrando catalizadores con menores requerimientos energéticos. En el catalizador Ni/BC se observa un pico de reducción entre 250°C y 450°C, por lo que la temperatura de reducción se establece en 450°C. Así, en este último catalizador también se logra disminuir las condiciones de reducción.

La disminución de la temperatura de reducción puede darse por la baja interacción entre el metal y la matriz orgánica, de esta manera, las partículas en la interfaz con el soporte no enfrentan grandes dificultades para reducirse. Además, el biochar junto con los grupos funcionales que contiene, pueden ayudar a la activación del hidrógeno, facilitando la reducción de las partículas de níquel.

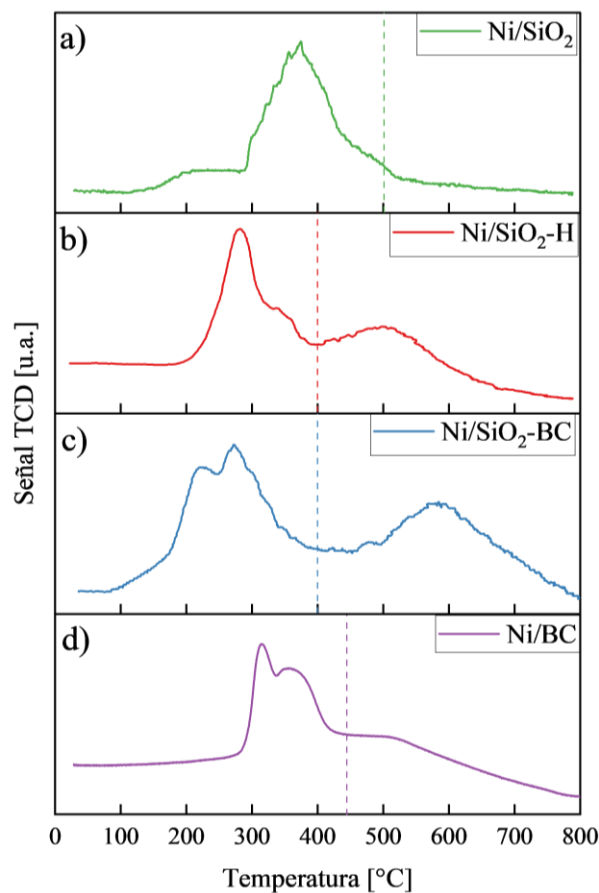


Figura 4.2. Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores (a) Ni/SiO₂, (b) Ni/SiO₂-H, (c) Ni/SiO₂-BC y (d) Ni/BC.

La forma de los picos puede dar información sobre la distribución de los tamaños de partículas. En el catalizador Ni/SiO₂-BC se observa un hombro en el lado izquierdo del pico principal de reducción, lo que sugiere la presencia de una distribución amplia del tamaño de las partículas de níquel. Este hombro indica la existencia de partículas más pequeñas que se reducen con mayor facilidad, mientras que el pico principal corresponde a partículas más grandes, cuya reducción requiere temperaturas más elevadas. Lo mismo sucede en el catalizador Ni/BC, pero esta vez el hombro está a la derecha del pico principal. En los demás catalizadores, el pico principal de reducción no presenta ningún hombro, lo que indica una distribución uniforme del tamaño de partículas de níquel.

En los catalizadores con parte orgánica se observa un segundo pico de consumo de H₂ después de los 400°C. Esto puede deberse a reacciones de reducción en ciertas especies del biochar [36]. De acuerdo con la literatura, si el carbono se expone al hidrógeno a temperaturas cercanas a 600°C, no sólo se hidrogenarán los grupos superficiales de heteroátomos, sino también la propia matriz carbonada, provocando la desorción de CH₄ [37]. Además, las partículas metálicas de Ni pueden actuar como

catalizadores para la formación de metano a través de la reacción entre H_2 y C [38], bajando la temperatura de la reducción.

Para analizar con más detalle la descomposición térmica del soporte discutida anteriormente, se realizó un TGA-MS en atmósfera de H_2 , donde se analizaron las señales asociadas al CH_4 y CO_2 para los catalizadores híbridos y el catalizador Ni/BC (Figura 4.3). En todos estos catalizadores se observa un pico de CH_4 , lo que comprueba una reacción de metanación del soporte. Si bien, para los catalizadores Ni/SiO₂-BC y Ni/BC se explica el pico de consumo de hidrógeno a los 600°C con la formación de metano, para el catalizador Ni/SiO₂-H la desorción de CO_2 es mayor que la de CH_4 , lo cual permite inferir que existen otras reacciones involucradas que consumen hidrógeno.

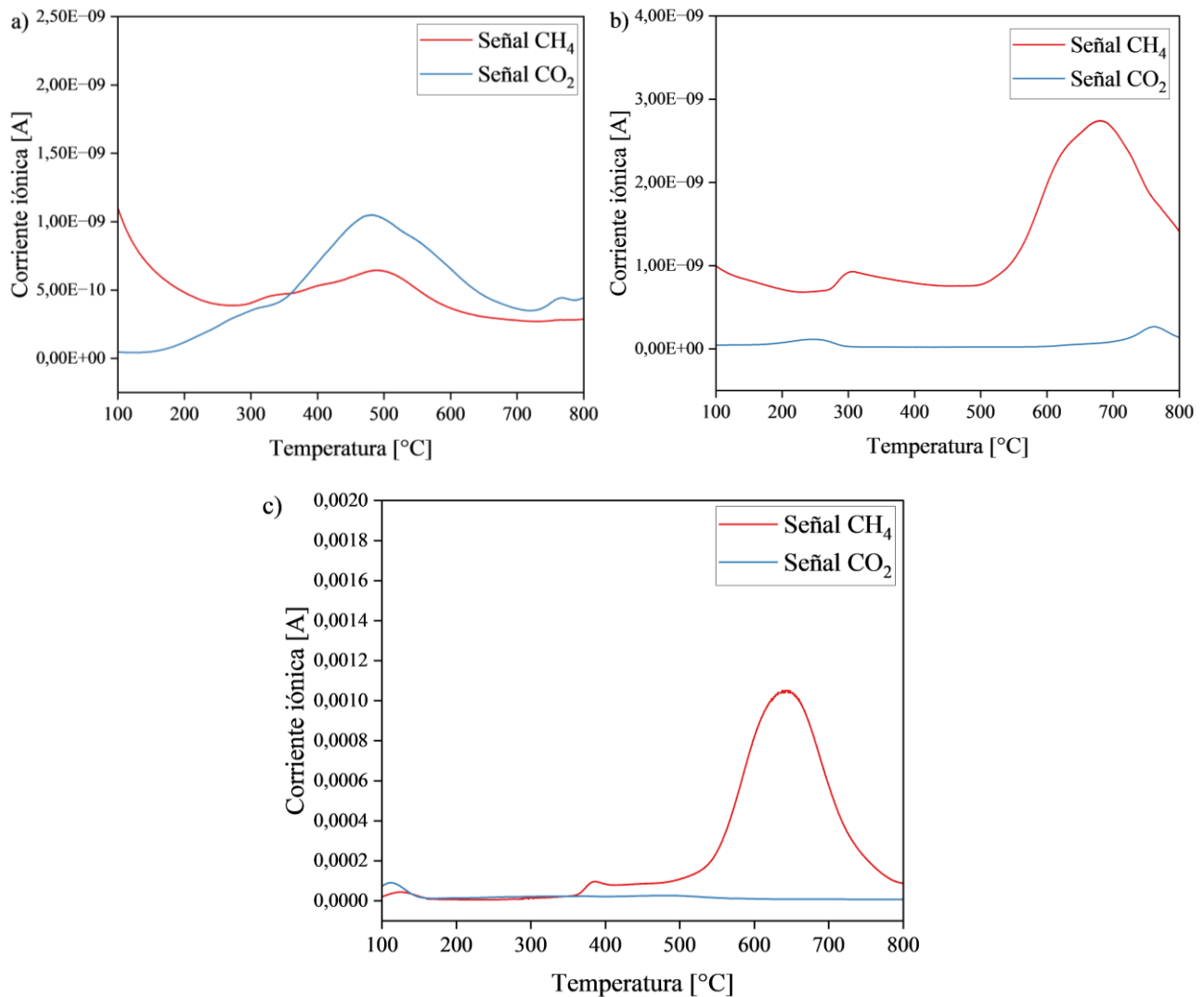


Figura 4.3. Perfil MS de la señal de CH_4 y CO_2 para los catalizadores (a) Ni/SiO₂-H, (b) Ni/SiO₂-BC y (c) Ni/BC.

La liberación de CO_2 a bajas temperaturas ($\sim 300^\circ\text{C}$) se asocia a la descomposición de grupos carboxílicos, mientras que a altas temperaturas (mayores a 400°C) corresponde a la descomposición de anhídridos carboxílicos y lactonas [39]. De esta forma, el pico de consumo de H_2 a los 600°C del catalizador Ni/SiO₂-H se asocia a la metanación del biochar junto con la descomposición de anhídridos carboxílicos y lactonas.

De esta forma, se determinaron las condiciones de los tratamientos térmicos (pirólisis y reducción) para los catalizadores con soporte híbrido. Y una vez elegidas estas condiciones y completado la síntesis de los catalizadores, estos fueron analizados mediante la técnica de caracterización SEM-EDS con el objetivo de visualizar su superficie y analizar su morfología. La Figura 4.4 muestra las imágenes SEM de los 4 catalizadores, el resto de las imágenes se encuentran en el Anexo 8.5.

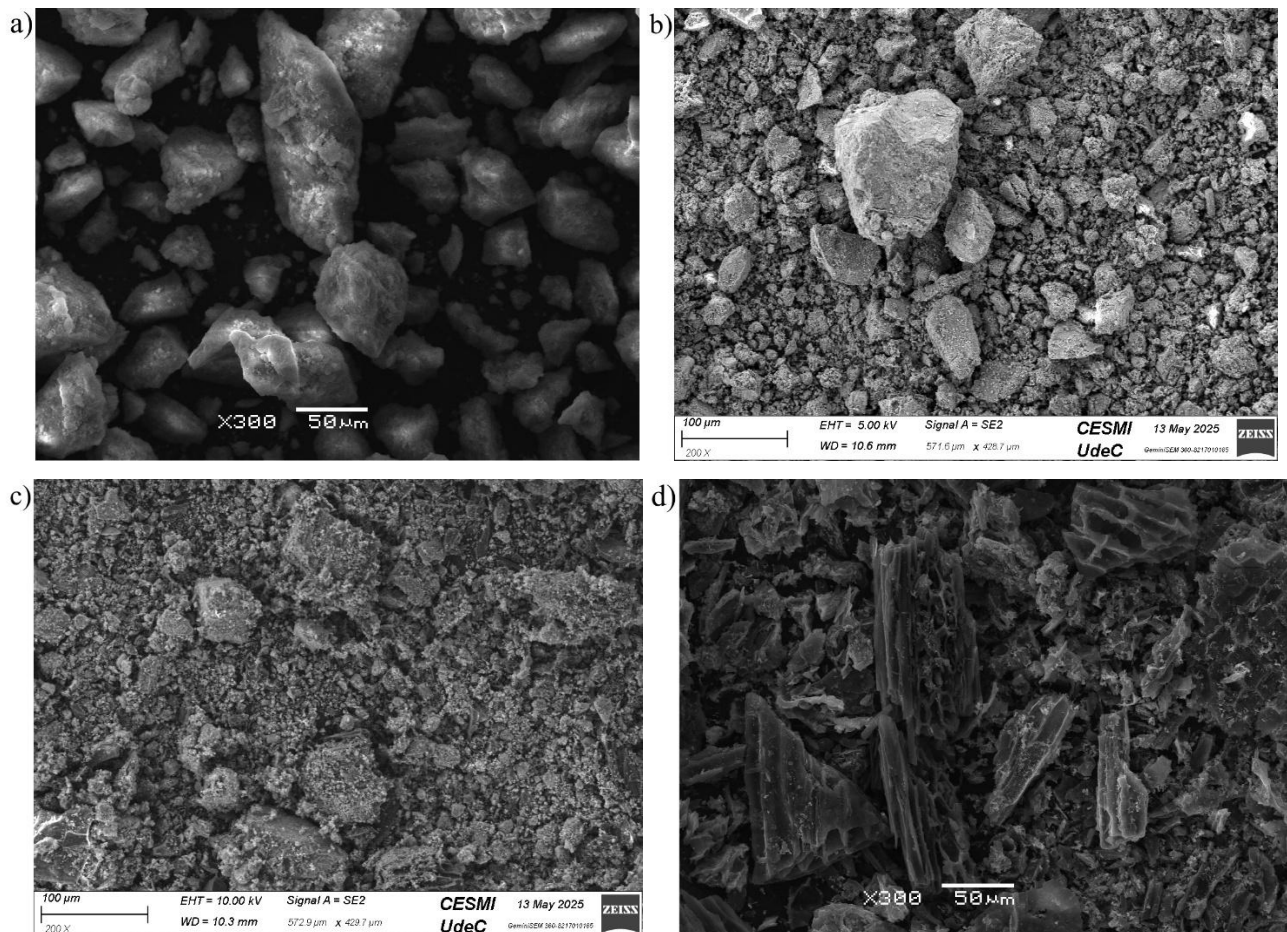


Figura 4.4. Imágenes SEM (a) Ni/SiO₂ (b) Ni/SiO₂-H (c) Ni/SiO₂-BC y (d) Ni/BC

En el catalizador Ni/BC se logran observar láminas irregulares y porosas, características del biochar [40]. Además, la textura superficial es bastante rugosa, con poros visibles y zonas donde la estructura de lámina se deforma. La porosidad observada del biochar le podría otorgar gran área superficial. En

el caso del catalizador Ni/SiO₂-BC, la estructura es más compacta y se evidencia una pérdida de la morfología laminar original del biochar. En adición a esto, los fragmentos del biochar son más pequeños y se mezclan con los fragmentos de la sílice. Una situación similar se observa en el catalizador Ni/SiO₂-H, aunque con una menor proporción de fragmentos de biochar visibles, lo que podría deberse a que el biochar se genera in situ a partir de la pirólisis de harina, generando una estructura más amorfa y finamente distribuida, con partículas más pequeñas y homogéneas. Por último, en el catalizador Ni/SiO₂ se distinguen con mayor claridad los fragmentos de sílice. Además, se observa menor porosidad respecto a los catalizadores con biochar, por lo que su área superficial podría verse disminuida.

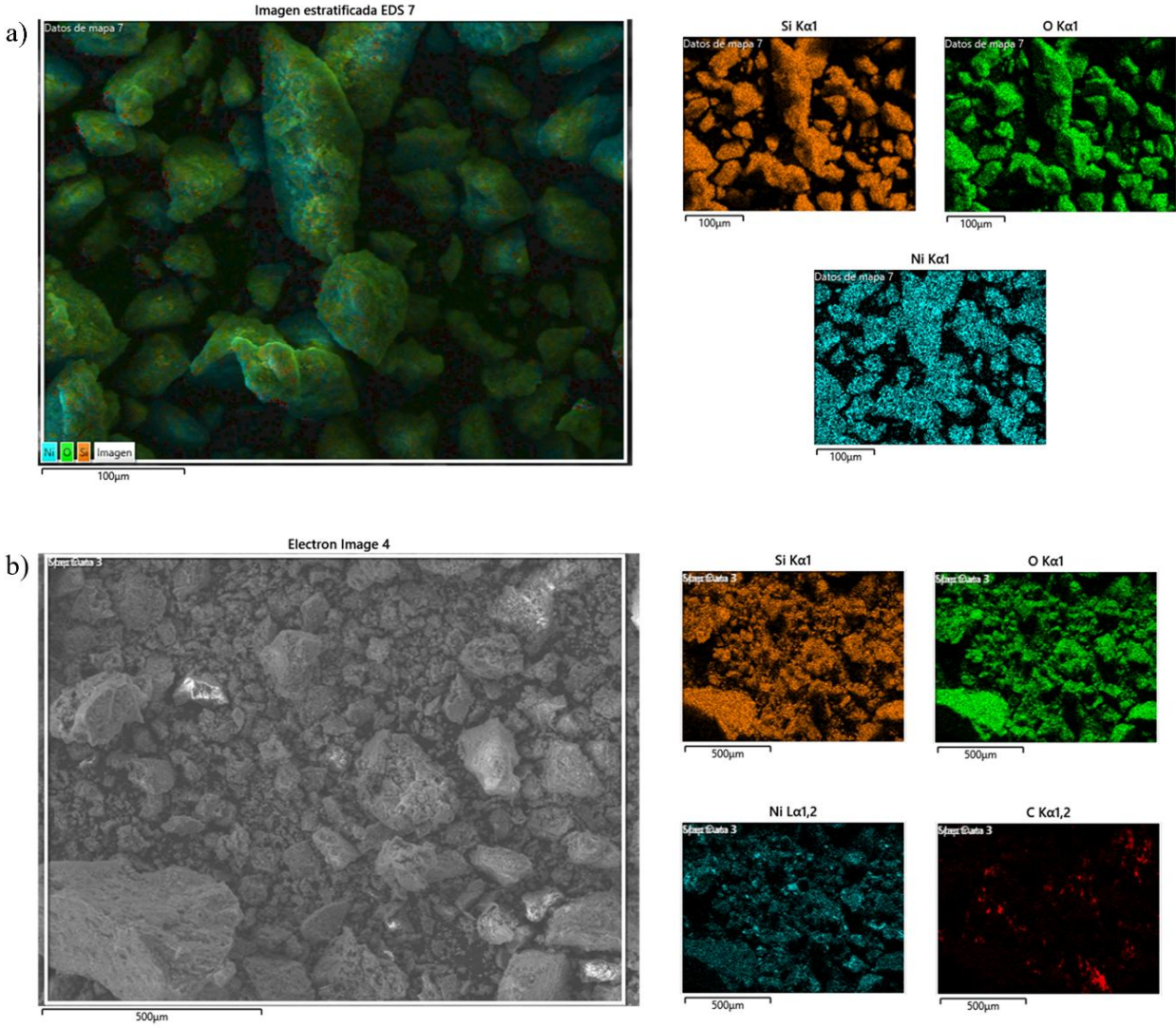
La Tabla 4.2 muestra la composición química superficial de los catalizadores determinada por análisis EDS. Se observa una diferencia significativa en el contenido de carbono entre los catalizadores con soporte híbrido, lo cual se atribuye a los distintos métodos de incorporación del biochar que se describieron anteriormente. Por otro lado, las cantidades de níquel son cercanas a los valores dados por el análisis AAS, sin embargo, la diferencia podría radicar en la naturaleza superficial del EDS, que no representa la composición total (bulk) del catalizador, sino únicamente la de las capas más externas del material. El contenido de oxígeno en los catalizadores con soporte híbrido puede deberse a la sílice, pero también puede indicar la presencia de grupos funcionales oxigenados en el biochar. Además, resulta importante destacar que en ninguno de los catalizadores analizados se detectó la presencia de nitrógeno. Esta ausencia podría sugerir que no hay grupos funcionales nitrogenados presentes en los materiales.

Tabla 4.2. Composición química de los catalizadores.

Catalizador	C	O	Si	Ni
Ni/SiO ₂	-	52,8	29,7	17,6
Ni/SiO ₂ -H	9,0	32,5	37,2	21,2
Ni/SiO ₂ -BC	41,3	26,5	18,1	14,1
Ni/BC	78,94	10,91	-	10,15

En la Figura 4.5 se observan los mapeos elementales de los catalizadores. En el catalizador Ni/SiO₂ se aprecia buena dispersión del níquel, mientras que, en los otros catalizadores, el níquel tiende a aglomerarse. En el catalizador Ni/BC se observa que el níquel se sitúa en los fragmentos más pequeños

del biochar, esto puede deberse a que estos poseen más bordes y deformaciones que los grandes, proporcionando mayor cantidad de sitios de anclaje para los metales.



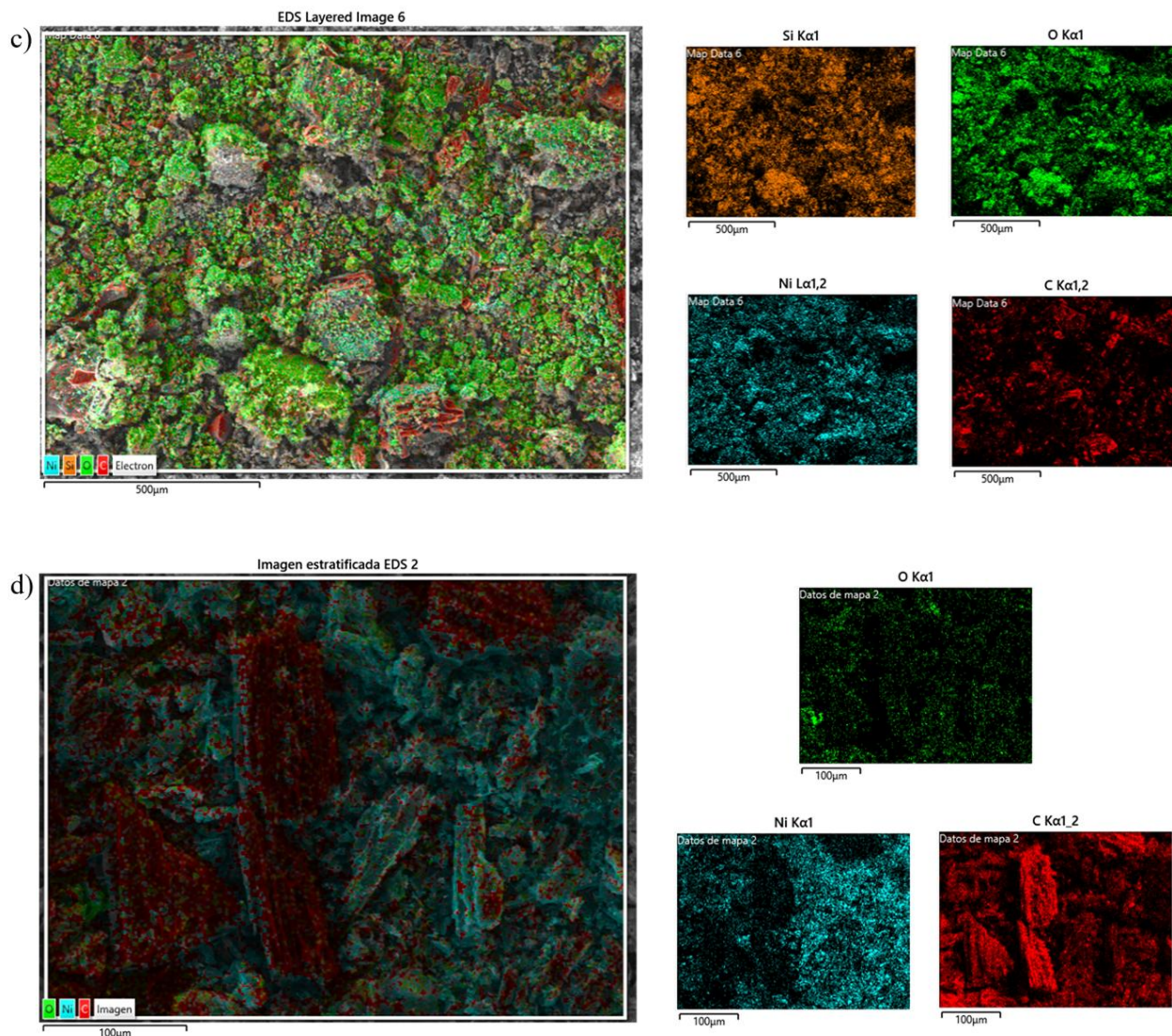


Figura 4.5. Mapeo elemental de catalizadores (a) Ni/SiO₂ (b) Ni/SiO₂-H (c) Ni/SiO₂-BC (d) Ni/BC.

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron analizadas por adsorción de N₂, los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Los valores de área superficial (S_{BET}), volumen de poros (V_{poro}) y diámetro de poros (d_{poro}) se determinaron con la curva de adsorción de N₂ (Figura 4.6). Se puede observar que los catalizadores que contienen biochar ya preparado (Ni/SiO₂-BC y Ni/BC) presentan valores elevados de área superficial, alcanzando 274,2 m²/g y 311,4 m²/g, respectivamente. Esto sugiere que el uso de biochar previamente generado contribuye a una estructura altamente porosa. Sin embargo, el catalizador Ni/SiO₂-H, a pesar de contener biochar, muestra un área superficial (192,4 m²/g) similar a la del catalizador puramente inorgánico Ni/SiO₂ (193,1 m²/g). Esta diferencia puede atribuirse a la síntesis de los catalizadores. Como el biochar del catalizador Ni/SiO₂-H se genera

de manera in situ a partir de la harina de trigo durante la pirólisis, puede ocasionar una estructura menos ordenada en comparación con el biochar proveniente del sarmiento de uva.

Tabla 4.3. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} [m^2/g]	V_{poro} [m^3/g]	d_{poro} [nm]
Ni/SiO ₂	193,1	0,7103	16,2
Ni/SiO ₂ -H	192,4	0,5522	12,9
Ni/SiO ₂ -BC	274,2	0,4840	12,3
Ni/BC	311,4	0,05394	5,9

Con respecto al volumen de poro, el catalizador Ni/SiO₂ presenta el valor más alto (0,7103 m³/g), seguido por Ni/SiO₂-H y Ni/SiO₂-BC. El menor volumen se observa en Ni/BC (0,05394 m³/g), lo que sugiere una estructura más microporosa. De hecho, el diámetro medio de poro también es menor en los catalizadores con biochar, especialmente en Ni/BC (5,9 nm). Estos resultados indican que la incorporación de una parte orgánica, como el biochar, a la sílice provoca una porosidad más reducida, esto podría atribuirse a la inserción de carbono o biochar dentro de los poros de la sílice.

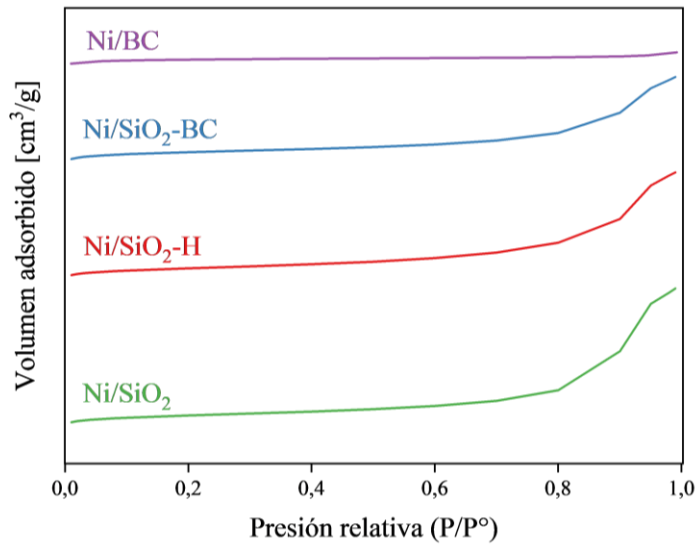


Figura 4.6. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de los catalizadores.

Estudios previos han demostrado que materiales compuestos de SiO₂ y biochar presentan esta misma tendencia, y que la introducción de carbono en sílices mesoporosas reduce considerablemente su diámetro y volumen de poro. También, la contribución de carbono a la sílice puede reducir el área

superficial, tal como sucedió con el catalizador Ni/SiO₂-H, esto debido al bloqueo de los poros de la sílice [41].

La disminución del volumen y del diámetro medio de poro observada en los catalizadores que contienen biochar sugiere no solo una modificación estructural del soporte, sino también la posible incorporación de grupos funcionales derivados de los precursores orgánicos utilizados. Para explorar esta hipótesis y complementar el análisis textural, se recurrió a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), técnica que permite identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores, los cuales pueden influir directamente en su comportamiento catalítico. En la Figura 4.7 se presenta el espectro FT-IR de los catalizadores. En la región de 3800-3580 cm⁻¹ se pueden ver las bandas de absorción asociadas a la vibración de estiramiento del enlace O-H libre. La banda más ancha que aparece a frecuencias más bajas (3580-3200 cm⁻¹) es el resultado de la presencia de enlaces intermoleculares O-H. En el catalizador Ni/SiO₂-H se puede observar un doblete característico de las vibraciones de estiramiento del C-H aldehídico en la región 3000-2800 cm⁻¹. El grupo aldehído se confirma con la banda a los 1720 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del estiramiento C=O. En el catalizador Ni/SiO₂-BC se observa la banda del estiramiento asimétrico del -CH₂- acíclico y del estiramiento simétrico del mismo en 2930 cm⁻¹ y 2860 cm⁻¹, respectivamente. Las bandas entre 1750 cm⁻¹ y 1650 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de los estiramientos del enlace C=O, característicos de los grupos aldehídos, ésteres, ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas. Sin embargo, no es probable que se encuentren ácidos carboxílicos ya que los catalizadores se redujeron a una temperatura mayor a la de descomposición de este grupo funcional. Las bandas entre 1560 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹ se asocian al enlace C=C, característico de compuestos aromáticos [42, 43]. A pesar de que la cantidad de masa orgánica en el catalizador Ni/SiO₂-H es menor que en el catalizador Ni/SiO₂-BC, la mayor intensidad de las bandas del primero indica que tiene una mayor proporción de grupos funcionales.

Por último, en todos los catalizadores, excepto en Ni/BC, se puede observar una amplia banda de adsorción en 1110 cm⁻¹ asociada a la vibración del estiramiento del enlace Si-O-Si [44]. Mientras que los picos a 810 y 470 cm⁻¹ se atribuyen a la vibración de estiramiento simétrica y de flexión de los enlaces Si-O, respectivamente [25].

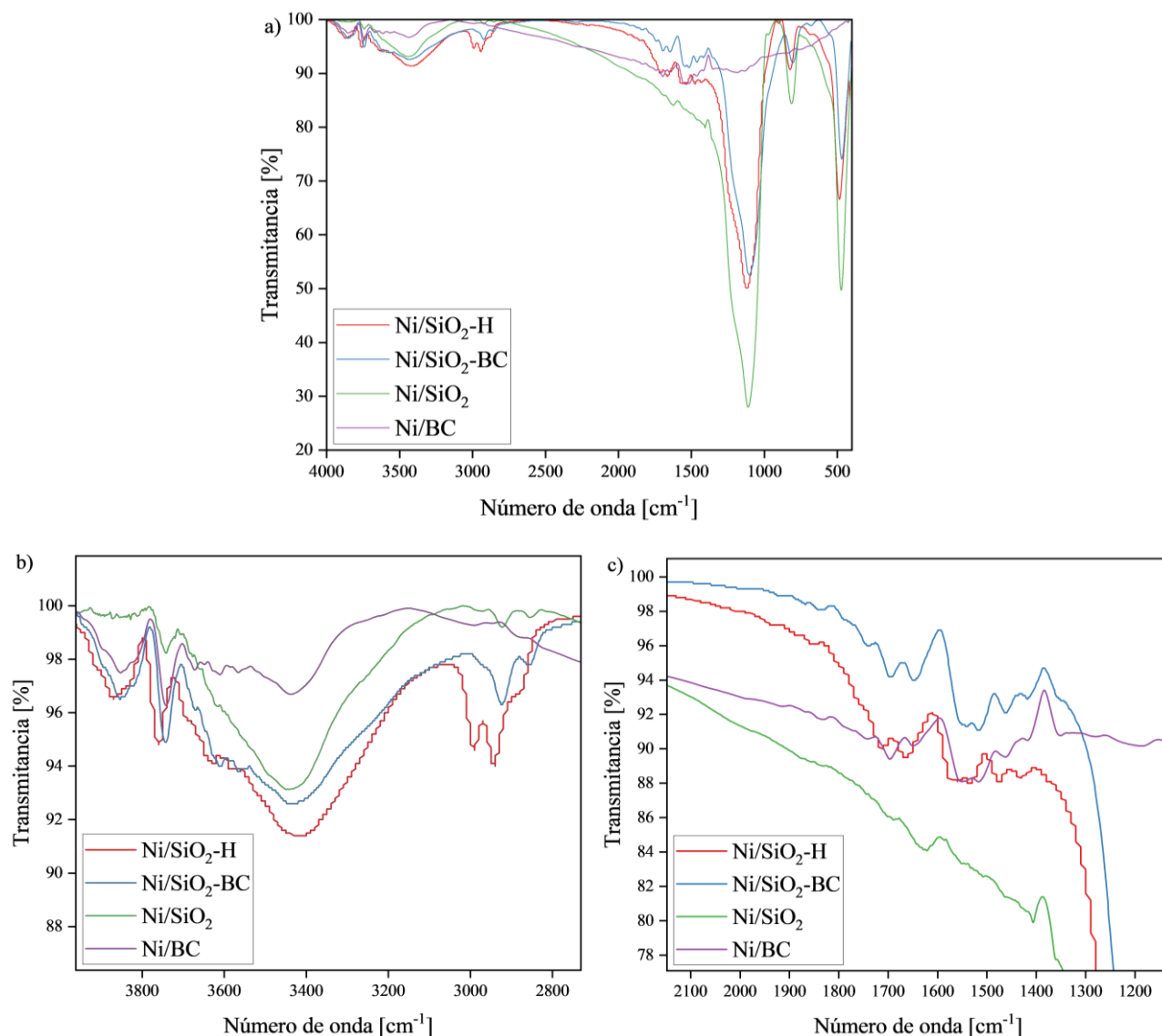


Figura 4.7. Espectro FT-IR de los catalizadores. (a) Espectro de 400 a 4000 cm^{-1} , (b) zoom de 2700 a 4000 cm^{-1} y (c) zoom de 1100 a 2100 cm^{-1} .

La presencia de bandas atribuibles a enlaces Si–O–Si en los espectros FT-IR confirma la conservación parcial de la red silíceo en los catalizadores soportados sobre sílice o sus combinaciones híbridas, lo que respalda la interpretación previa sobre la estructura del soporte. Sin embargo, para comprender con mayor profundidad la naturaleza estructural del níquel metálico depositado sobre estos soportes y su grado de dispersión, se realizó un análisis por difracción de rayos X (XRD), cuyos resultados se presentan a continuación.

La Figura 4.8 muestra los difractogramas de XRD de los catalizadores. Se observan los 3 picos característicos del Ni metálico. Los picos en $2\theta = 44^\circ$, 52° y 77° se atribuyen a los planos reticulares (111), (200) y (220) del metal Ni [36]. El catalizador Ni/SiO₂ tiene picos de difracción más débiles respecto a las otras muestras, lo que sugiere una dispersión más homogénea y partículas de níquel de menor tamaño. Mientras que, el catalizador Ni/BC muestra los picos de difracción más intensos, lo que indica una mayor cristalización del níquel y, por ende, una dispersión deficiente [45]. Esto se comprueba en la Tabla 4.4, la cual presenta los diámetros de partícula del níquel calculados a partir del XRD de los catalizadores mediante la ecuación de Scherrer.

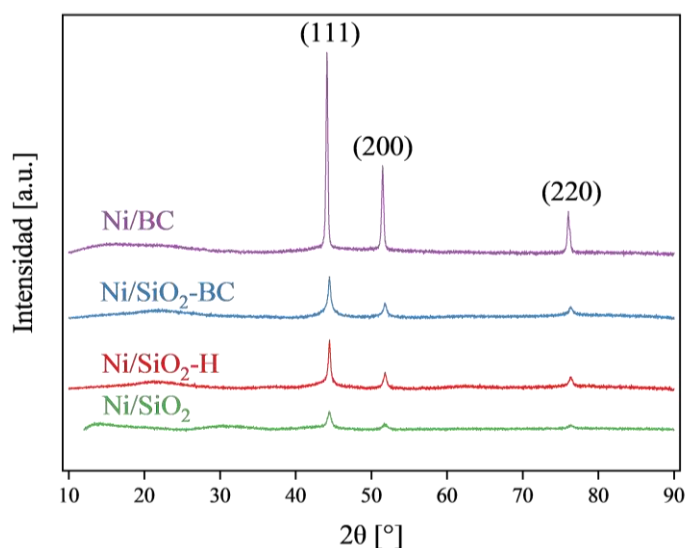


Figura 4.8. Difractogramas XRD de catalizadores.

Los catalizadores híbridos tienen diámetros de partícula intermedios entre el catalizador soportado en sílice y el soportado en biochar, lo cual quiere decir que incorporar el biochar a la sílice no genera una mayor dispersión del metal, por lo que no habría un efecto sinérgico en este contexto. Cabe destacar que, para todos los catalizadores que contienen biochar, el diámetro de partícula del metal es mayor al diámetro de poro (Tabla 4.3), esto sugiere que las partículas están mayoritariamente en la superficie exterior del soporte. Otro factor que podría influir en la baja dispersión en estos catalizadores es la descomposición térmica de grupos superficiales, como grupos carboxilo, a temperaturas relativamente bajas ($\sim 200^\circ\text{C}$). Cuando estos grupos se destruyen, las pequeñas partículas metálicas fijadas (o precursor no reducido) se volverán móviles en la superficie y se aglomerarán en partículas más grandes [20].

Tabla 4.4. Tamaño y dispersión de partículas de níquel en los catalizadores.

Catalizador	d_p [nm]	D [%]
Ni/SiO ₂	14,4	7,0
Ni/SiO ₂ -H	24,8	4,1
Ni/SiO ₂ -BC	19,9	5,1
Ni/BC	31,2	3,2

En conjunto, los resultados de caracterización permiten establecer que la incorporación de biochar a la sílice modifica sustancialmente las propiedades texturales y superficiales de los catalizadores, particularmente en términos de funcionalización superficial y reducibilidad del níquel. Si bien no se observó una mejora en la dispersión metálica, los catalizadores híbridos presentaron mayor cantidad y diversidad de grupos funcionales oxigenados, los cuales podrían favorecer la interacción con el reactivo. Considerando estas características estructurales y superficiales, en la siguiente sección se analiza cómo estas variables influyen en el desempeño catalítico de los materiales en la reacción de hidrogenación de nitrobenzono.

4.2 Resultados cinéticos

La hidrogenación de nitrobenzono en fase líquida se estudió con los 4 catalizadores sintetizados. En la Figura 4.9 se pueden observar las conversiones de nitrobenzono en función del tiempo durante 300 minutos. El catalizador Ni/SiO₂-H obtuvo el mayor rendimiento llegando a un 100% de conversión en 180 minutos, mientras que, los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-BC obtuvieron rendimientos ligeramente más bajos, llegando a 96% y 89% de conversión en 300 minutos, respectivamente. Por último, el catalizador Ni/BC fue el que obtuvo el rendimiento más bajo llegando solo a un 8% de conversión en el tiempo de reacción.

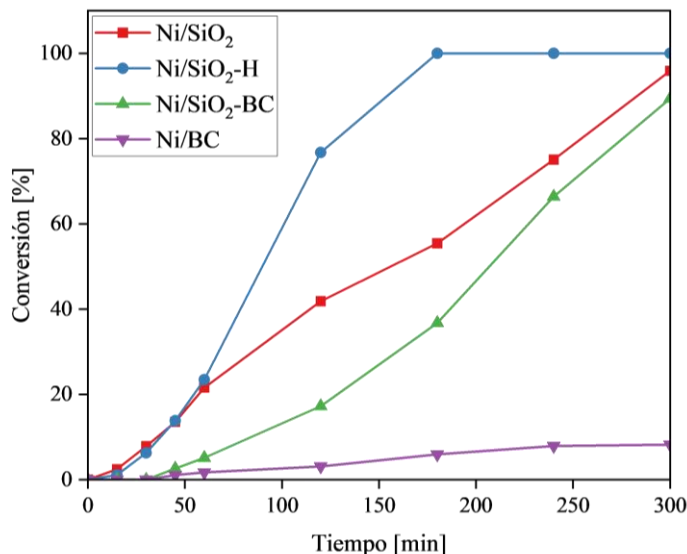


Figura 4.9. Conversión de nitrobenceno en función del tiempo para la hidrogenación de nitrobenceno.

La Tabla 4.5 presenta el resumen del rendimiento catalítico de los catalizadores sintetizados. La anilina (AN) se identificó como el producto principal en todas las reacciones. Todos los catalizadores evaluados presentaron selectividades mayores al 90 % hacia este compuesto. Durante la reacción se encontraron distintos intermediarios, los cuales no fueron posibles identificarlos, por lo que se agruparon en la categoría de otros. En el Anexo 8.6 se puede observar la conversión y la selectividad de las reacciones en función del tiempo durante los 300 minutos.

Tabla 4.5. Rendimientos catalíticos de los catalizadores.

Catalizador	Conversión NB [%]*	Selectividad [%]*	
		AN	Otros
Ni/SiO ₂	95,9	100	0
Ni/SiO ₂ -H	100	97,1	2,9
Ni/SiO ₂ -BC	89,4	93,9	6,1
Ni/BC	8,2	100	0

*La conversión y la selectividad fueron calculadas a los 300 minutos.

En el Anexo 8.7 se muestran los ajustes de la reacción a primer orden y a orden 0. Todas las reacciones se ajustan mejor a una cinética de orden 0, lo cual puede deberse a que, a concentraciones mayores a 0,05 mol/L, la reacción se comporta con una cinética de orden 0, debido a que la superficie queda saturada con hidrógeno y nitrobenceno, por lo cual la concentración de ambos reactivos no influye en la velocidad de reacción [2].

En la Tabla 4.6 se presentan los parámetros cinéticos de las reacciones, entre ellos, la concentración inicial de nitrobenzeno ($C_{NB,0}$), la constante de velocidad (k), la velocidad inicial de reacción ($-r_0$) y la TOF.

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de los catalizadores.

Catalizador	$C_{NB,0}$ [mol/L]	k [mol L⁻¹s⁻¹]	$-r_0$ [mol L⁻¹s⁻¹g⁻¹]	TOF [s⁻¹]
Ni/SiO ₂	0,0974	5,53E-06	2,21E-04	0,0680
Ni/SiO ₂ -H	0,0974	8,79E-06	3,51E-04	0,1190
Ni/SiO ₂ -BC	0,0974	1,92E-06	7,66E-05	0,0312
Ni/BC	0,0974	4,03E-07	1,62E-05	0,0105

Entre los cuatro materiales, el catalizador Ni/SiO₂-H mostró el mejor rendimiento catalítico, con la mayor constante de velocidad ($8,79 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹s⁻¹), la mayor velocidad inicial ($3,51 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹s⁻¹g⁻¹) y el valor más alto de TOF (0,1190 s⁻¹), lo cual indica una eficiencia significativamente superior respecto a los demás catalizadores. Este comportamiento puede atribuirse a la sinergia entre la estructura mesoporosa de la sílice y la presencia de grupos funcionales generados por la pirólisis in situ de la harina de trigo.

El catalizador Ni/BC fue el que obtuvo peor desempeño catalítico, alcanzando una TOF de apenas 0,0105 s⁻¹. A pesar de que este catalizador tiene la mayor área superficial, los poros son demasiado pequeños para permitir la incorporación de las partículas de níquel en su interior. Como consecuencia, el níquel tiende a depositarse principalmente sobre la superficie externa de los fragmentos de biochar, limitando considerablemente la cantidad de sitios activos accesibles para los reactivos. Además, según las imágenes SEM, los fragmentos de biochar son más grandes en comparación con los otros catalizadores, lo que significa una proporción de superficie externa menor que en los otros. En conjunto, estos factores implican que la superficie realmente activa para la reacción sea considerablemente menor que en los otros catalizadores, lo que explica su bajo rendimiento catalítico.

A diferencia del catalizador Ni/BC, el Ni/SiO₂ tiene un volumen y diámetro de poro lo suficientemente grande para lograr una buena distribución del níquel en los poros, por lo que se aprovecharía toda la superficie de la sílice. Además, como se determinó por las imágenes SEM y los resultados de XRD, es el catalizador con mejor dispersión del metal, lo que explicaría su buen desempeño catalítico.

Sin embargo, los resultados cinéticos indican que el factor estructural no es el más importante en el rendimiento de la reacción. En comparación con el soporte del catalizador basado en óxido de silicio, el uso de biochar como soporte implica considerar un factor adicional: la presencia de múltiples funcionalidades, especialmente aquellas que contienen oxígeno en la superficie del biochar [46]. Estos grupos proporcionan sitios de adsorción activos y sitios electroactivos durante la aplicación del biochar [47].

En esos casos, la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del biochar desempeña un papel crucial en los fenómenos de adsorción mediante interacciones dador-aceptor. Este tipo de interacción implica la transferencia parcial de densidad electrónica desde una especie rica en electrones (el dador) hacia una especie deficiente en electrones (el aceptor), sin formación de un enlace covalente formal. Se ha demostrado que compuestos aromáticos con grupos nitro pueden formar complejos dador-aceptor reversibles con estos grupos funcionales. En el nitrobenceno, el anillo aromático actúa como aceptor, debido a la disminución de su densidad electrónica π provocada por el grupo nitro, y los oxígenos carbonílicos de la superficie del carbón actúan como donadores de electrones [48]. Este tipo de interacción permite una adsorción orientada planar del soluto sobre la superficie, lo que puede mejorar la eficiencia de la reacción catalítica al posicionar adecuadamente al reactivo cerca del sitio activo metálico [49].

Además, Wu et al. estudiaron la influencia de los grupos funcionales en la hidrogenación de nitrobenceno. Compararon dos catalizadores de materiales de carbono, uno con grupos lactona, éter e hidroxilo, y el otro sin estos grupos. De los resultados de actividad catalítica se concluyó que las tres funcionalidades desempeñan un papel fundamental en la hidrogenación de nitrobenceno [50]. Esto podría explicar la alta actividad del catalizador Ni/SiO₂-H, ya que es el catalizador con mayor cantidad de grupos funcionales. De esta manera, la buena distribución de poros de la sílice y la funcionalidad del biochar logran crear un catalizador altamente activo para la hidrogenación de nitrobenceno.

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores se hicieron reacciones de reciclaje utilizando los catalizadores con mejor rendimiento. La Figura 4.10 muestra las conversiones de nitrobenceno y las selectividades hacia anilina a lo largo de tres ciclos de reacción. En general, se observa que los tres catalizadores pierden actividad catalítica con el reciclaje, aunque en todos los casos la selectividad se mantiene relativamente alta, lo que indica que los sitios activos que permanecen funcionales siguen favoreciendo la formación del producto deseado.

El catalizador Ni/SiO₂-BC mantiene una mayor estabilidad, con una conversión final de 60,5% en el tercer ciclo, y es el único catalizador que logra estabilizar parcialmente su actividad tras el segundo uso.

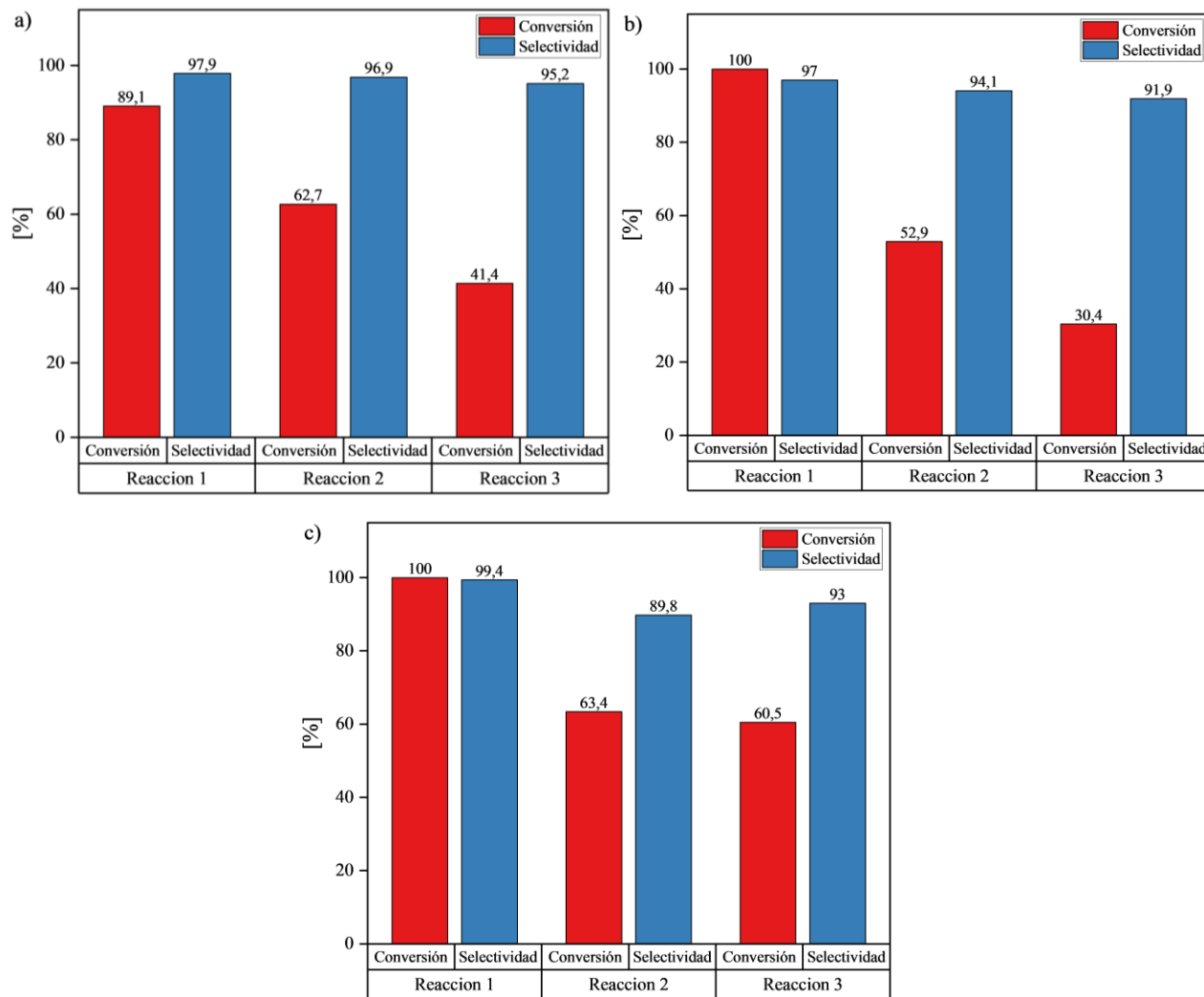


Figura 4.10. Reciclabilidad de los catalizadores (a) Ni/SiO₂, (b) Ni/SiO₂-H y (c) Ni/SiO₂-BC.

Para evaluar los mecanismos de desactivación, se realizó una prueba de lixiviación, cuyos resultados indicaron que no hubo pérdida de níquel desde el soporte en ninguno de los tres catalizadores, lo que descarta la lixiviación como causa principal de desactivación. Además, se hizo un análisis TPR (Anexo 8.8) para verificar la desactivación por la oxidación del metal. En los 3 casos se observó un pico de reducción, lo que confirma la desactivación por oxidación del níquel. Esta oxidación puede deberse al contacto del catalizador con el oxígeno presente en el ambiente durante el manejo posterior a la reacción o con el agua generada como subproducto durante la hidrogenación, ambos factores que pueden contribuir a la pérdida de actividad catalítica.

Con todos los resultados obtenidos se puede observar que los soportes híbridos ofrecieron ventajas significativas respecto a los soportes tradicionales, ya que mejoran la reducibilidad del níquel y favorecen su actividad catalítica. Estos hallazgos respaldan el uso de soportes híbridos como una estrategia prometedora en el diseño de catalizadores más eficientes y sostenibles.

5. Conclusiones

El presente trabajo permitió demostrar que la incorporación de soportes híbridos orgánico-inorgánicos en catalizadores de níquel representa una estrategia efectiva para mejorar sus propiedades estructurales y catalíticas en la hidrogenación de nitrobenzeno. A través de la síntesis mediante impregnación húmeda seguida de co-pirólisis controlada, fue posible obtener materiales con estructuras complejas y funcionalizadas, evidenciando una interacción sinérgica entre sílice y componentes orgánicos derivados del biochar o harina de trigo.

Las caracterizaciones fisicoquímicas, morfológicas y superficiales permitieron correlacionar las propiedades estructurales de los catalizadores con su desempeño catalítico. Los resultados de los TPR- H_2 mostraron que se logró disminuir la temperatura de reducción de los catalizadores con soporte híbridos respecto a los catalizadores con soporte tradicional de $500^\circ C$ a $400^\circ C$, lo que se atribuyó a una baja interacción entre el metal y el soporte. Del análisis TGA-MS junto con el FT-IR se identificó que el catalizador 15%Ni/SiO₂-H, a pesar de tener menor materia orgánica, presentó una mayor cantidad de grupos funcionales, lo que sugiere que la naturaleza química del precursor orgánico influye decisivamente en la funcionalización superficial.

El catalizador con mejor rendimiento fue el Ni/SiO₂-H, alcanzando una conversión completa en menor tiempo y presentando los mayores valores de constante de velocidad y TOF. Esta alta actividad se atribuye a la sinergia entre la estructura mesoporosa de la sílice y la presencia de grupos funcionales oxigenados generados por la pirólisis de harina de trigo, que favorecen la adsorción del nitrobenzeno. Los resultados cinéticos evidencian que la funcionalización superficial del soporte tiene un papel más determinante que la estructura porosa en la eficiencia catalítica, particularmente en sistemas donde intervienen reacciones con compuestos aromáticos funcionalizados, como el nitrobenzeno.

Adicionalmente, las pruebas de estabilidad indicaron que los catalizadores híbridos, en especial Ni/SiO₂-BC, presentan una menor pérdida de actividad en ciclos sucesivos respecto a los sistemas tradicionales, aunque la oxidación del níquel sigue siendo un factor limitante a considerar.

En conjunto, estos resultados confirman el potencial de los soportes híbridos como plataformas versátiles para el diseño de catalizadores activos y parcialmente estables, abriendo nuevas posibilidades para su aplicación en procesos de síntesis fina, particularmente en la producción de intermediarios de interés farmacéutico.

6. Recomendaciones

Considerando la complejidad del sistema trabajado y la influencia de múltiples variables en su comportamiento, se proponen las siguientes acciones con el fin de complementar los resultados obtenidos y orientar investigaciones futuras.

- Estudiar el efecto del tiempo de pirólisis y reducción en la actividad catalítica.
- Realizar un análisis TPD con el objetivo de verificar los grupos funcionales superficiales del biochar.
- Realizar un análisis TEM para comprobar el tamaño de partícula y observar su dispersión.
- Repetir las reacciones de reciclaje verificando que se recupere todo el catalizador de la reacción.
- Evaluar las condiciones de reacción sobre el desempeño catalítico. Analizar los efectos de la temperatura, presión, cantidad de sustrato y solvente utilizado, con el objetivo de identificar las condiciones óptimas para la hidrogenación de nitrobenzénico bajo el sistema metal-soporte utilizado.

7. Referencias

1. Wang, J., et al., *Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts*. Industrial & engineering chemistry research, 2010. **49**(10): p. 4664–4669, DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1002069>.
2. Turáková, M., et al., *Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene*. Applied Catalysis A: General, 2015. **499**: p. 66–76, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.002>.
3. Yuexiu, J., et al., *Preparation of Ni/bentonite catalyst and its applications in the catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016. **24**(9): p. 1195–1200, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.030>.
4. Kadam, H.K. and S.G. Tilve, *Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes*. RSC advances, 2015. **5**(101): p. 83391–83407, DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA10076C>.
5. Wang, H., et al., *First-Principles Study on the Mechanism of Nitrobenzene Reduction to Aniline Catalyzed by a N-Doped Carbon-Supported Cobalt Single-Atom Catalyst*. The Journal of Physical Chemistry C, 2021. **125**(35): p. 19171–19182, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01877.
6. Yao, C., et al., *Mechanism and Kinetics Guided Design of Catalysts for Functionalized Nitroarenes Hydrogenation*. ChemCatChem, 2024. **16**(16): p. e202400027, DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202400027>.
7. Begum, R., et al., *Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future*. Journal of Nanoparticle Research, 2016. **18**: p. 1–24, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3536-5>.
8. Gelder, E.A., S.D. Jackson, and C.M. Lok, *The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism*. Chemical Communications, 2005(4): p. 522–524, DOI: <https://doi.org/10.1039/B411603H>.
9. Zhang, L., et al., *Insights into the hydrogenation mechanism of nitrobenzene to aniline on Pd 3/Pt (111): a density functional theory study*. RSC Advances, 2015. **5**(43): p. 34319–34326, DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA02389K>.

10. Gao, Y., et al., *Phytate Coordination-Enhanced Electrocatalytic Activity of Copper for Nitroarene Hydrogenation through Concerted Proton-Coupled Electron Transfer*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022. **14**(12): p. 14202–14209, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24744>.
11. Xiangchun, M., et al., *Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃: Significance of molecular interactions*. Journal of Catalysis, 2009. **264**(1): p. 1–10, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.008>.
12. Adhikari, M., et al., *Iron Pyrite Nanocrystals: A Potential Catalyst for Selective Transfer Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes*. ACS Omega, 2020. **5**(23): p. 14104–14110, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01637>.
13. Sassykova, L., et al., *Studying the Mechanisms of Nitro Compounds Reduction (A-Review)*. Oriental Journal of chemistry, 2019. **35**(1), DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350103>.
14. Li, J., et al., *Synthesis of Mesoporous Silica-Supported NiCo Bimetallic Nanocatalysts and Their Enhanced Catalytic Hydrogenation Performance*. ACS Omega, 2023. **8**(13): p. 12339–12347, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00076>.
15. Antonio, N.-M., et al., *Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2009. **363**(1): p. 188–198, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.016>.
16. Shinde, P.S., et al., *A brief overview of recent progress in porous silica as catalyst supports*. Journal of Composites Science, 2021. **5**(3): p. 75, DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs5030075>.
17. Lai, C.-Y., *Mesoporous silica nanomaterials applications in catalysis*. J Thermodyn Catal, 2013. **5**(1): p. 1–3, DOI: 10.4172/2157-7544.1000e124.
18. Min, B.K., A.K. Santra, and D.W. Goodman, *Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study*. Catalysis Today, 2003. **85**(2): p. 113–124, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00380-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00380-8).
19. Ajit, D., et al., *A critical review on the role of carbon supports of metal catalysts for selective catalytic hydrogenation of chloronitrobenzenes*. Applied Catalysis A: General, 2023. **649**: p. 118955, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118955>.

20. Gurrath, M., et al., *Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface*. Carbon, 2000. **38**(8): p. 1241–1255, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00026-9).
21. Aksoylu, A.E., et al., *The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts*. Carbon, 2001. **39**(2): p. 175–185, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00102-0).
22. Iwanow, M., et al., *Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization*. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2020. **16**: p. 1188–1202, DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.104>.
23. Erigoni, A. and U. Diaz, *Porous Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Catalysts: A Review*. Catalysts, 2021. **11**(1): p. 79, DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11010079>.
24. Zamboulis, A., et al., *Hybrid materials: versatile matrices for supporting homogeneous catalysts*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(42): p. 9322–9338, DOI: <https://doi.org/10.1039/C000334D>.
25. Li, R., et al., *Energy-saving CO₂ desorption from amine solution over Fe/SiO₂/biochar catalysts: Desorption performance, structure-activity relationship, and mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2024. **483**: p. 149413, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149413>.
26. Goberna, M.F.a.C., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 1st ed. 2011: CSIC.
27. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. 3rd ed. ed. 2007: Wiley-VCH.
28. Gerhard Ertl, H.K., Ferdi Schüth, Jens Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Vol. 1. 2008, DOI: [10.1524/zpch.1999.208.part_1_2.274](https://doi.org/10.1524/zpch.1999.208.part_1_2.274).
29. Wachs, I.E. and M.A. Bañares, *Springer handbook of advanced catalyst characterization*. 2023: Springer Nature.
30. Jiang, H., et al., *Effects of Support Types and Their Porosity Characteristics on the Catalytic Performance of Ni-Based Catalysts in Nitrobenzene Hydrogenation to Aniline*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023. **62**(34): p. 13355–13367, DOI: [10.1021/acs.iecr.3c01327](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01327).

31. Höller, V., et al., *Three-Phase Nitrobenzene Hydrogenation over Supported Glass Fiber Catalysts: Reaction Kinetics Study*. Chemical Engineering & Technology, 2000. **23**(3): p. 251–255, DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(200003\)23:3<251::AID-CEAT251>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(200003)23:3<251::AID-CEAT251>3.0.CO;2-S).
32. Scott, H.F., *Elements of chemical reaction engineering*. 5 ed. 2016: Prentice Hall.
33. Vannice, M.A., *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005, DOI: 10.1007/b136380.
34. Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2001: Springer.
35. Venugopal, A., et al., *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(12): p. 1782–1788, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.01.007>.
36. Lei, H., et al., *Activated carbon supported bimetallic catalysts with combined catalytic effects for aromatic nitro compounds hydrogenation under mild conditions*. Applied Catalysis A: General, 2019. **577**: p. 76–85, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.017>.
37. Herold, F., et al., *Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization?* Chemistry of Materials, 2022. **34**(19): p. 8490–8516, DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c02449.
38. Jun, B., et al., *Carbon nanotubes supported Cu–Ni bimetallic catalysts and their properties for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide*. Applied Surface Science, 2009. **255**(16): p. 7188–7196, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.057>.
39. Kundu, S., et al., *Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(43): p. 16869–16878, DOI: 10.1021/jp804413a.
40. Abhay, K., et al., *Biochar aging in contaminated soil promotes Zn immobilization due to changes in biochar surface structural and chemical properties*. Science of The Total Environment, 2018. **626**: p. 953–961, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.157>.

41. Zhendong, Z., N. Tiantian, and Z. Wenjun, *Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar*. *Environmental Pollution*, 2019. **254**: p. 113015, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113015>.
42. Stuart, B.H., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. 2004: John Wiley & Sons.
43. Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 2004: John Wiley & Sons.
44. Ellerbrock, R., M. Stein, and J. Schaller, *Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR*. *Scientific Reports*, 2022. **12**(1): p. 11708, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15882-4>.
45. Wei, X., et al., *1,5-Dinitronaphthalene hydrogenation to 1,5-diaminonaphthalene over carbon nanotube supported non-noble metal catalysts under mild conditions*. *Applied Catalysis A: General*, 2016. **514**: p. 126–134, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.018>.
46. Yiran, W., et al., *Co-presence of hydrophilic and hydrophobic sites in Ni/biochar catalyst for enhancing the hydrogenation activity*. *Fuel*, 2021. **293**: p. 120426, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120426>.
47. Jiefeng, C., et al., *A complete review on the oxygen-containing functional groups of biochar: Formation mechanisms, detection methods, engineering, and applications*. *Science of The Total Environment*, 2024. **946**: p. 174081, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174081>.
48. Zolfaghari, G., *Highly efficient scavenging of nitrophenol, arsenic (V), copper (II), dibenzothiophene, and carbazole by nanoporous silica/carbon adsorbents for remediation of oil and water pollutants*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2024. **9**(2): p. 149–172, DOI: [10.22090/jwent.2024.02.03](https://doi.org/10.22090/jwent.2024.02.03).
49. James, A.M., et al., *Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969. **31**(1): p. 116–130, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90089-7).

50. Shuchang, W., et al., *Reduction of nitrobenzene catalyzed by carbon materials*. Chinese Journal of Catalysis, 2014. **35**(6): p. 914–921, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60102-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60102-9).

8. Anexos

8.1 Memoria de cálculo para impregnaciones húmedas

Para saber la masa requerida del precursor de níquel se utiliza la Ecuación 8.1, donde m_{Ni} corresponde a la masa del metal, m_s es la masa del soporte y X es el porcentaje en peso del metal.

$$\frac{X}{100} = \frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_s} \quad (8.1)$$

Despejando la masa del metal, se tiene que,

$$m_{Ni} = \frac{\frac{X}{100} m_s}{1 - \frac{X}{100}} \quad (8.2)$$

Una vez obtenida la masa del metal, se deben calcular los moles de metal de la siguiente forma,

$$n_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \quad (8.3)$$

Donde M_{Ni} es la masa molar del níquel, la cual es 58,69 g/mol. Como cada mol de nitrato contiene 1 mol de metal, se conocen los moles del nitrato de níquel.

$$n_{nitrato Ni} = n_{Ni} \quad (8.4)$$

Finalmente, la masa de precursor de Níquel que se requiere para la impregnación se calcula con la Ecuación 8.5, donde la masa molar del precursor ($M_{nitrato Ni}$) es de 290.91 g/mol.

$$m_{nitrato Ni} = n_{nitrato Ni} \cdot M_{nitrato Ni} \quad (8.5)$$

De esta forma, la Tabla 8.1 muestra todas las masas requeridas durante la impregnación.

Tabla 8.1. Masas requeridas para la síntesis de los catalizadores.

Catalizador	Ni wt. [%]	m_s [g]	$m_{nitrato Ni}$ [g]
Ni/SiO ₂	15	0,5	0,4372
Ni/SiO ₂ -H	15	2	1,749
Ni/SiO ₂ -BC	15	2	1,749
Ni/BC	15	0,65	0,5684

8.2 Limitaciones de transporte

Para calcular el criterio de W-P primero se deben obtener las difusividades moleculares de hidrógeno y nitrobenzeno en etanol. Los datos requeridos son los siguientes:

- $T = 100^\circ\text{C}$
- $x_{Et} \approx 1$
- $M_{Et} = 46.07 \text{ g/mol}$
- $\eta_{Et} = 3.32 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- $V_{H_2} = 28,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $L_{vap,Et} = 841 \text{ J/mol}$
- $V_{Et} = 58,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $V_{NB} = 111,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- $L_{vap,NB} = 44900 \text{ J/mol}$

Reemplazando estos valores, se obtiene que,

$$D_{H_2/Et} = 1,1728 \cdot 10^{-16} \cdot T \cdot \frac{\sqrt{x_{Et}M_{Et}}}{\eta_{Et}V_{H_2}^{0,6}} = 1,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.6)$$

$$D_{NB/Et} = 4,4 \cdot 10^{-15} \cdot T \cdot \frac{L_{vap,Et}^{1/6} V_{Et}^{0,5}}{\eta_{Et}V_{NB}^{0,6} L_{vap,NB}^{0,5}} = 2,14 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.7)$$

Luego, se debe calcular la difusividad efectiva, utilizando la fórmula de Terna. Donde P es un valor experimental ($P=16,3$) y λ es la relación $r_{molécula}/r_{poro}$. Considerando que la molécula de nitrobenzeno mide 0,34 nm y el radio de poro es de 8,1 nm, se obtiene que λ es 0,042.

$$D_{eff,H_2} = D_b \frac{(1-\lambda)^2}{1+P\lambda} = 7,61 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.8)$$

$$D_{eff,NB} = D_b \frac{(1-\lambda)^2}{1+P\lambda} = 1,07 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.9)$$

Finalmente, para calcular el criterio de W-P se considera que la velocidad inicial de reacción es de $5,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol/Ls}$, el radio de partícula es de 25 μm , la concentración inicial de nitrobenzeno es de 0,0974 mol/L y la concentración de hidrógeno se calcula con la ley de Henry ($H = 12800 \text{ atm/L mol}$), entonces la concentración de hidrogeno es de $1.54 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$. De esta forma, el criterio de W-P para cada reactivo resulta

$$N_{W-P, H_2} = \frac{r_0 \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} = 0,030 \quad (8.10)$$

$$N_{W-P, NB} = \frac{r_0 \cdot R_p^2}{C_s \cdot D_{eff}} = 3,32 \cdot 10^{-6} \quad (8.11)$$

Como ambos valores están por debajo de 0,3; se concluye que no hay limitaciones internas.

8.3 TGA en N₂ para harina de trigo

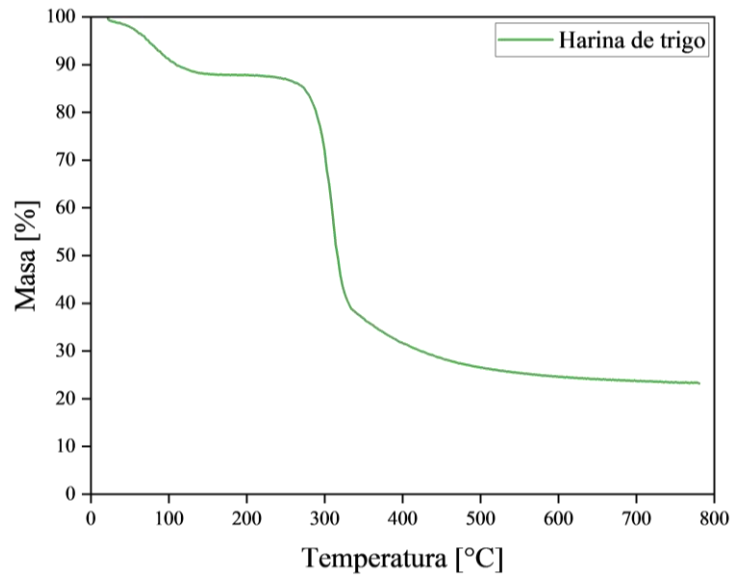


Figura 8.1. TGA en N₂ para harina de trigo.

8.4 TGA en N₂ para la sílice

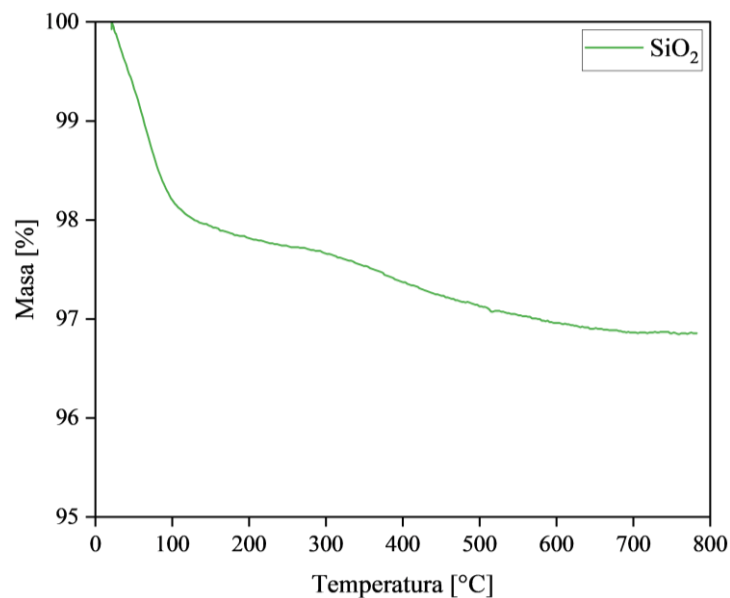
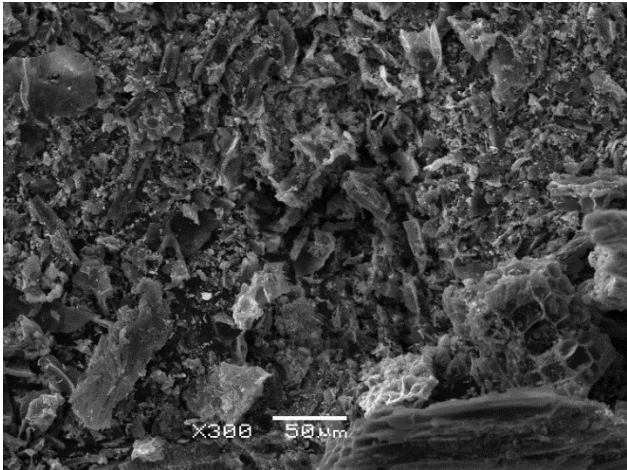
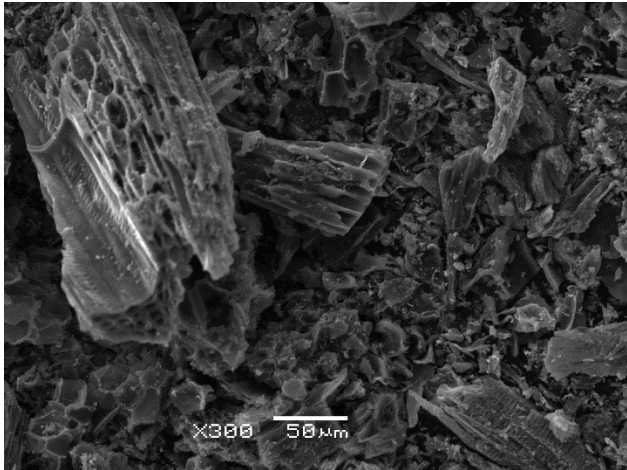
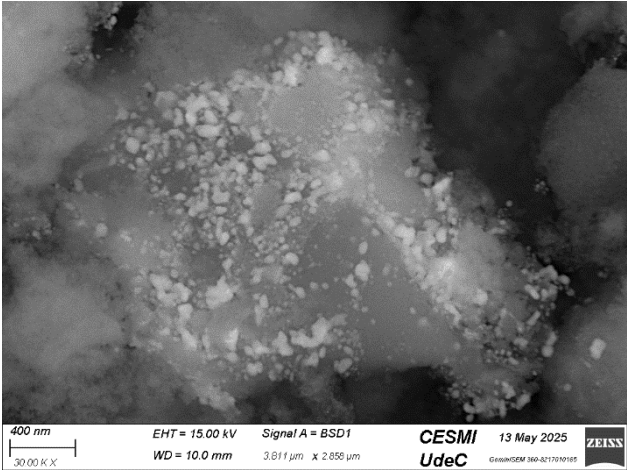
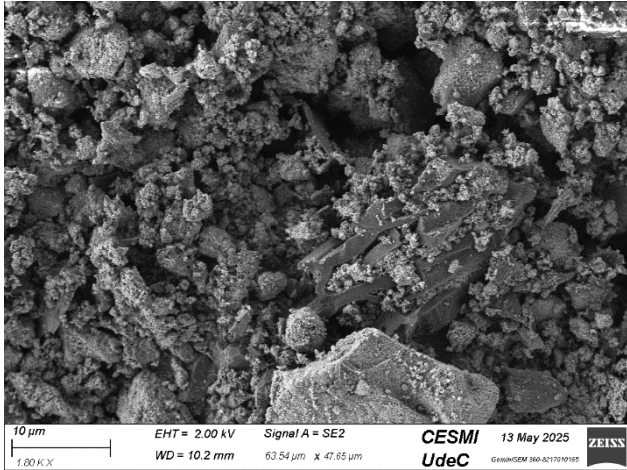


Figura 8.2. TGA en N₂ de la sílice.

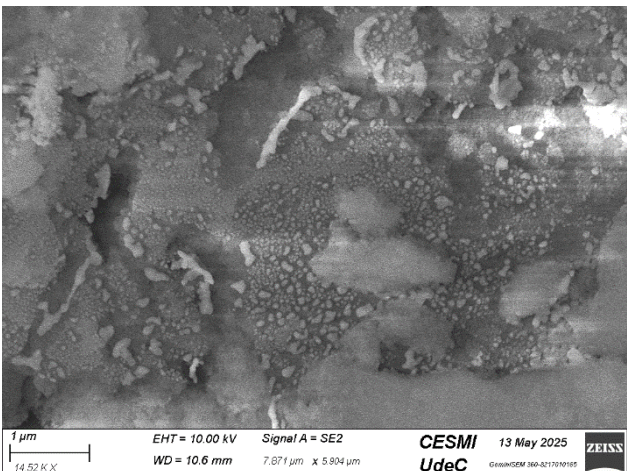
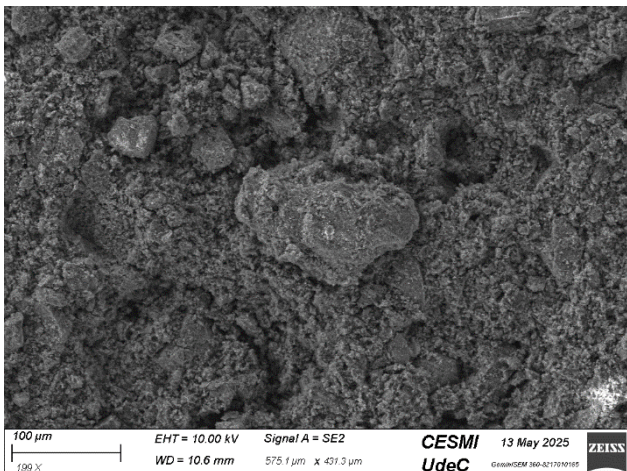
8.5 Imágenes SEM



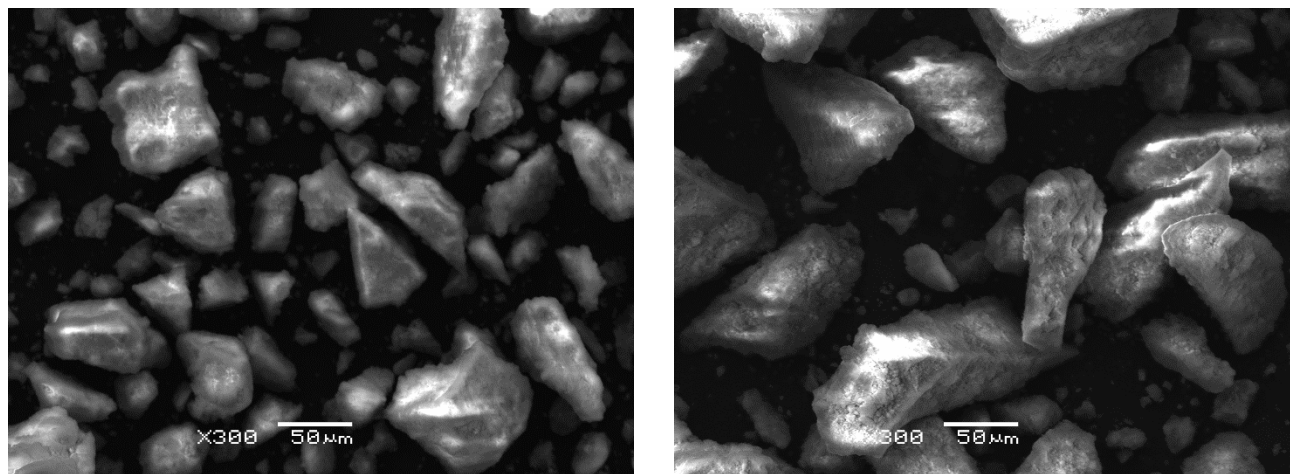
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8.3. Imágenes SEM (a) Ni/BC (b) Ni/SiO₂-BC (c) Ni/SiO₂-H y (d) Ni/SiO₂.

8.6 Conversión de NB y selectividades

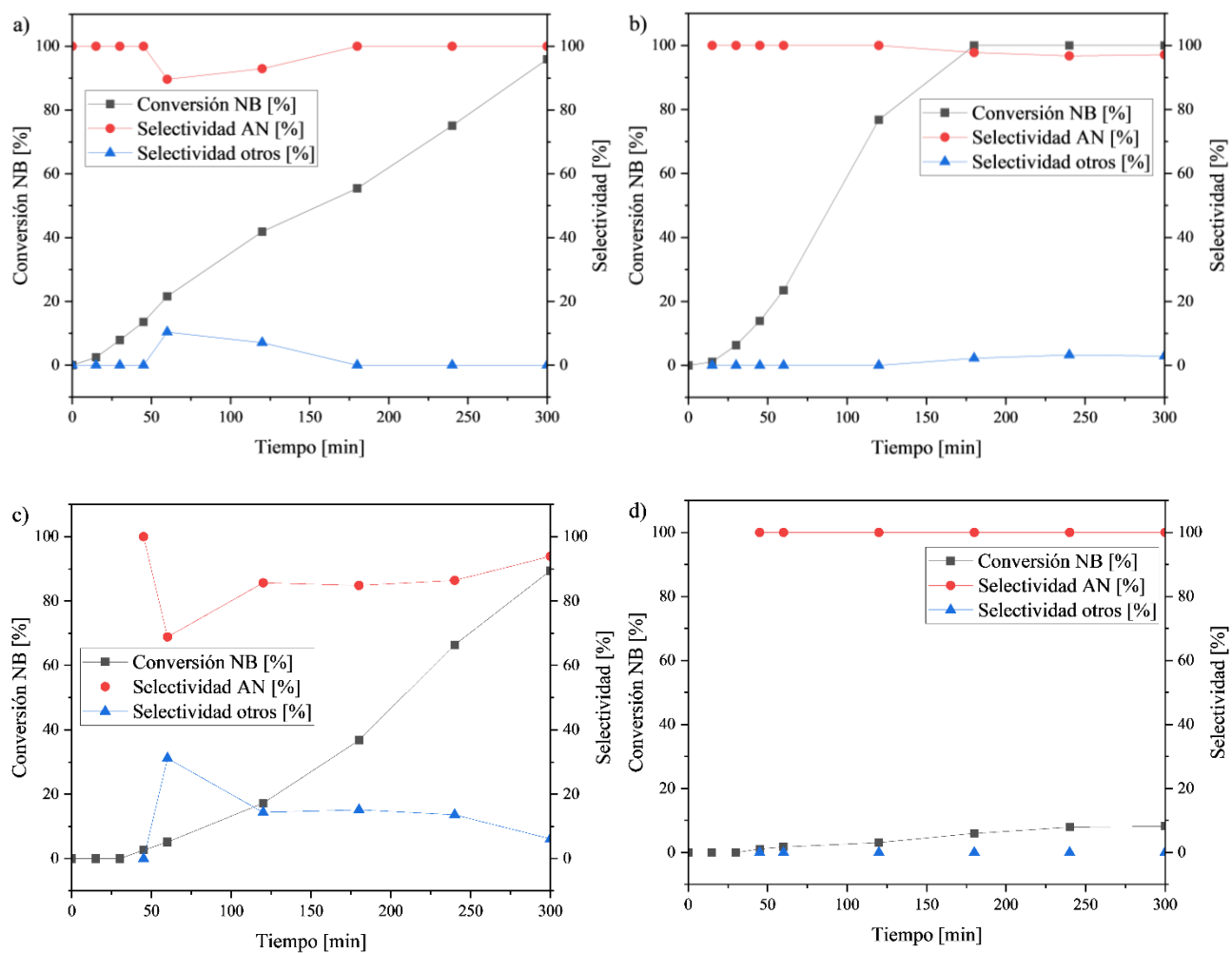
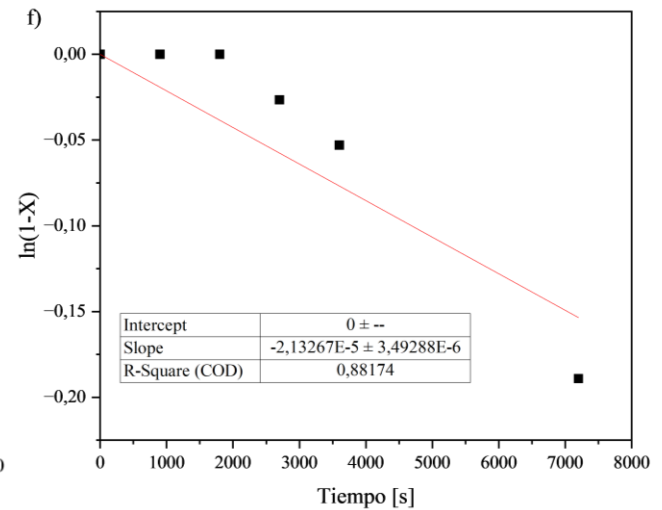
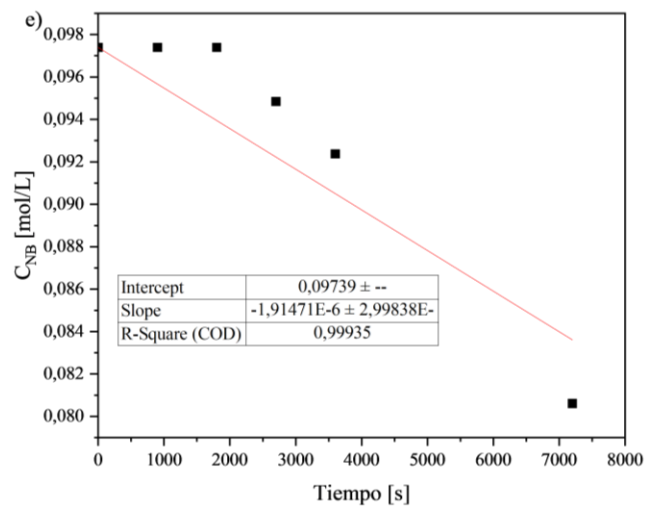
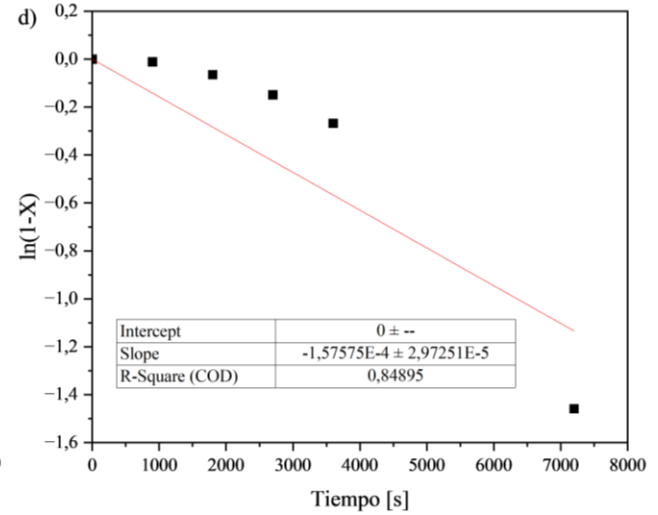
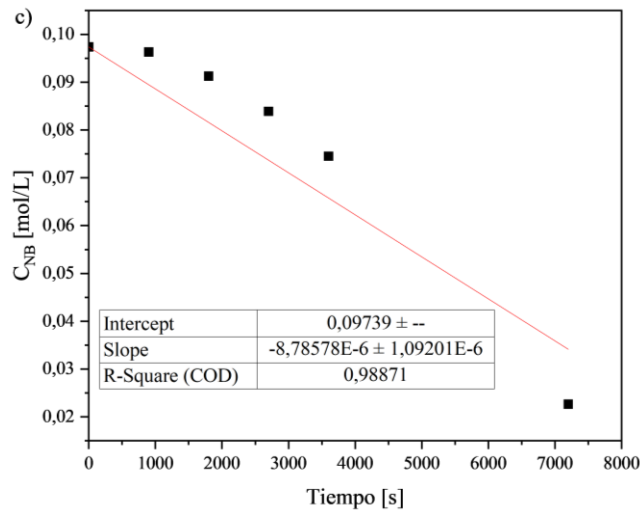
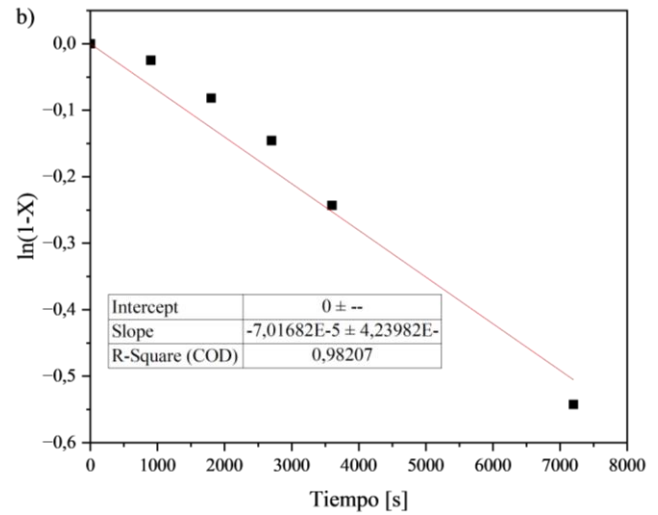
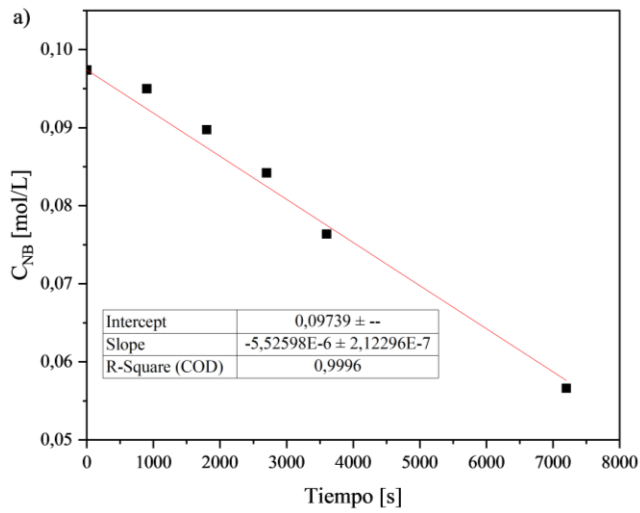


Figura 8.4. Conversiones y selectividades de las reacciones. (a) Ni/BC (b) Ni/SiO₂-BC (c) Ni/SiO₂-H y (d) Ni/SiO₂.

8.7 Ajustes cinéticos de orden 0 y 1



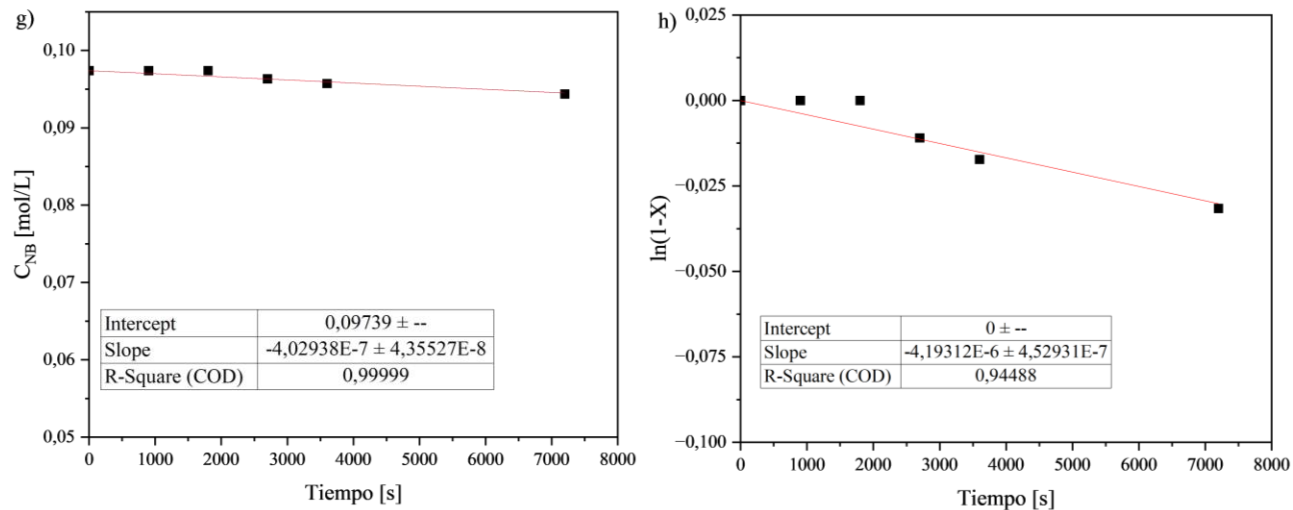
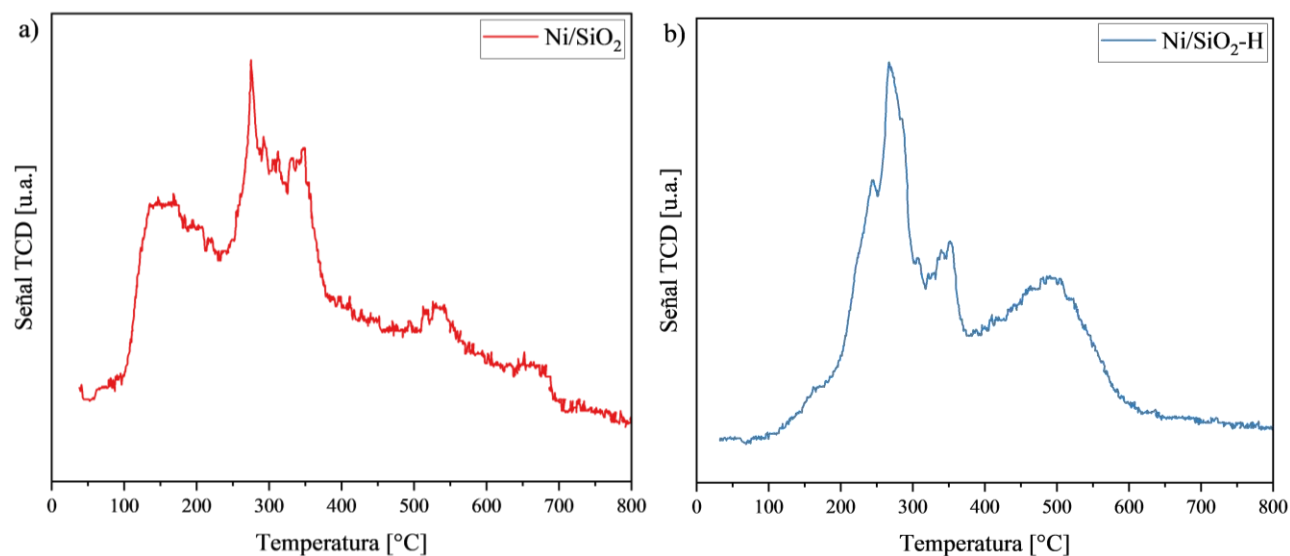


Figura 8.5. Ajustes cinéticos para (a) orden 0 de Ni/SiO₂, (b) orden 1 de Ni/SiO₂, (c) orden 0 de Ni/SiO₂-H, (d) orden 1 de Ni/SiO₂-H, (e) orden 0 de Ni/SiO₂-BC, (f) orden 1 de Ni/SiO₂-BC, (g) orden 0 de Ni/BC (h) orden 1 de Ni/BC.

8.8 TPR-H₂ de catalizadores usados



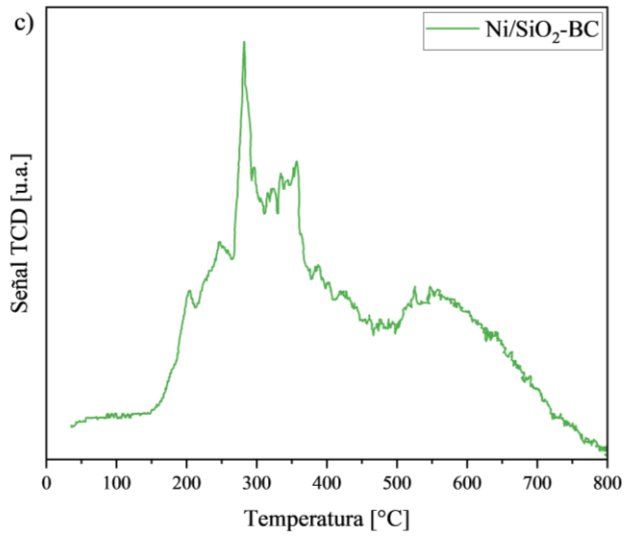


Figura 8.6. Perfiles TPR-H₂ de catalizadores usados en pruebas de reciclabilidad (a) Ni/SiO₂, (b) Ni/SiO₂-H y (c) Ni/SiO₂-BC.