



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**"PRODUCCIÓN DE BIO-CRUDO A PARTIR DE LA LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA DE LA BIOMASA  
LIGNOCELULÓSICA CON CATALIZADORES DE NiMo Y NiW"**

Que para obtener el Grado de  
**Doctor en Ciencias de la Ingeniería**

Presenta:

**M.C. Jonathan Jesús Malpica Maldonado**

**D11071101**

No. de CVU:

**784319**

Director de Tesis:

**Dra. Ana Lidia Martínez Salazar**

Co-Director:

**Dr. José Aarón Melo Banda**

Ciudad Madero, Tamaulipas, **28/noviembre/2022**

OFICIO No. : U.156/22  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS

**C. JONATHAN JESÚS MALPICA MALDONADO**  
No. DE CONTROL D11071101  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“PRODUCCIÓN DE BIO-CRUDO A PARTIR DE LA LICUEFACCIÓN HIDROTHERMAL DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON CATALIZADORES DE NiMo Y NiW”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SECRETARIO:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
PRIMER VOCAL:	DR.	BENJAMÍN PORTALES MARTÍNEZ
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	MARÍA DE LOURDES GUEVARA FRANCO
TERCER VOCAL:	DR.	RUBÉN SALAS CABRERA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
CO-DIRECTOR:	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

*"Por mi patria y por mi bien"*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo  
MACG 'LFCS'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: [depi\\_cdmadero@tecnm.mx](mailto:depi_cdmadero@tecnm.mx)

[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



*Éste no es el fin.  
Ni siquiera es el principio del fin.  
Tan sólo es el fin del principio.*

*Winston Churchill.*

# *A mis padres*

**(Elizabeth Maldonado Pérez† y  
José Manuel Malpica Espinosa)**

La presente tesis es una dedicatoria muy especial a todo ese esfuerzo, amor, cariño, sacrificio y dedicación de mis padres; los cuales me permitieron no solamente alcanzar mis sueños; si no también superar las expectativas y llegar más allá de esos sueños que algún día me propuse alcanzar.

Lo único que me queda decir es gracias por todo su apoyo y su amor incondicional.

Así mismo, quiero dedicar esta tesis a mis hermanos Dr. Manuel Malpica e Ing. Josafat Malpica, quienes fueron una parte muy importante durante el desarrollo de esta misma. Siempre han estado conmigo aun en los momentos más difíciles.

A todos mis compañeros y amigos en especial a los doctores Jaime E. Sosa Sevilla, Josué F. Pérez Sánchez y a la maestra en ciencias Roxana López Dinorin.

Sin su ayuda esto hubiera sido más difícil de lo que ya es.

Finalmente, esta tesis es dedica a todas las nuevas generaciones de investigadores que están pensando en dedicarse en remediar, cuidar y preservar el medio ambiente y a todos eso seres vivos que lo habitan.

El camino parece ser difícil, sin embargo no imposible; algún día se logrará la sustentabilidad del planeta, pero por el momento nos toca sentar las bases de ese cambio y a ustedes les tocará aplicar y mejorar estas aportaciones.

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que estuvieron involucradas durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

En primera instancia me gustaría agradecer al Tecnológico Nacional de México Campus Instituto Tecnológico de Ciudad Madero – Centro de Investigación en Petroquímica (Campus 3) por permitirme desarrollar y culminar con los objetivos planteados al inicio de la propuesta de este proyecto, por facilitarme el uso de las instalaciones y el equipo necesario para el desarrollo de este trabajo. Además, con el financiamiento otorgado al proyecto 11567.21-P

En segunda instancia agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante esta etapa con la beca nacional con número de CVU 784319.

Agradezco todo el apoyo brindado por parte de mis directores de tesis: Dra. Ana Lidia Martínez Salazar (ITCM-TecNM) y al Dr. José Aarón Melo Banda (ITCM-TecNM), gracias por su voto de confianza que me brindaron desde que comencé a formar parte de su grupo de trabajo hace ya más de 12 años, gracias por guiarme y compartir sus conocimientos, pero sobre todo gracias por toda su paciencia durante todos estos años. Además, estaré siempre agradecido por permitirme estar involucrado de forma directa e indirecta en el desarrollo de sus proyectos.

Agradezco a todos los miembros de mi comité tutorial Dr. Benjamín Portales Martínez (CICATA Legaria-IPN), Dra. María de Lourdes Guevara Franco (ITCM-TecNM) y Dr. Rubén Salas Cabrera (ITCM-TecNM) por orientarme y por sus valiosas aportaciones durante el desarrollo de este trabajo, ya que sin sus aportaciones y observaciones esto no hubiera sido posible.

Agradezco nuevamente al Dr. Benjamín Portales Martínez (CICATA Legaria-IPN) y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada por todo su apoyo con la caracterización de las series de catalizadores de NiMo y NiW por medio de la técnica de Difracción de Rayos X. Así mismo agradezco su colaboración y sus aportaciones para el desarrollo del artículo “Biocrude production by catalytic hydrothermal liquefaction of wood chips using NiMo series catalysts”

Agradezco a la Dra. Diana Palma Ramírez (CMP+L-IPN) por su valioso apoyo con la caracterización de la serie de catalizadores NiW a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido – Espectroscopia de Energía Dispersiva.

Al Dr. Marco Antonio Coronel García, quiero expresar mi más profundo agradecimiento por todas sus aportaciones, por todos sus consejos y sobre todo por su valiosa amistad durante todos años.

Finalmente, agradezco a todos mis alumnos y ex alumnos que he tenido el privilegio y el placer de dirigir sus proyectos de residencia. Los cuales son parte del desarrollo de este trabajo, espero algún día ver que sus metas también se vuelvan realidad.

# PRODUCCIÓN DE BIO-CRUDO A PARTIR DE LA LICUEFACCIÓN HIDROTERMAL DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON CATALIZADORES DE NiMo Y NiW"

M.C. Jonathan Jesús Malpica Maldonado

Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

## Resumen

La búsqueda y aplicación de nuevas fuentes para la obtención de combustibles es un tema que día a día adquiere mayor relevancia para hacer frente a las problemáticas actuales que relaciona la contaminación del medio ambiente, la parcial independencia de economías globales basadas en hidrocarburos y un posible escenario, en el cual las reservas de hidrocarburos se agoten a nivel mundial.

En la presente tesis, se investigó la aplicación del proceso de licuefacción hidrotermal (HTL) a través de catalizadores de NiMo y NiW para la producción de bio-crudo, el cual puede ser utilizado en la obtención de nuevos combustibles.

Las reacciones de HTL se llevaron a cabo a temperaturas de 320 °C con una presión inicial de hidrógeno de 600 psi, en cada prueba se empleó 2 g de catalizador, los cuales tienen un contenido de Ni de 0 a 20% en peso.

Se emplearon métodos alternativos para la síntesis de los catalizadores, siguiendo la metodología de temperatura de reducción programada, con el principal objetivo de bajar las temperaturas de síntesis de estos catalizadores, las cuales en promedio son por encima de 1,000 °C con mezclas de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. En este caso el uso de sacarosa resultó una forma alternativa más interesante para la obtención de las fases de carburos de molibdeno y de tungsteno.

Por otra parte, la caracterización de los materiales muestra resultados interesantes tanto en la composición química, como en la morfología y tamaños de partículas de estas series de catalizadores, en el caso de los catalizadores de NiMo se muestra la obtención de 4 fases correspondientes al Mo<sub>2</sub>C, Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N, MoO<sub>2</sub> y Mo con tamaños de partícula que oscilan entre 340 nm y los 994 nm; a pesar de ser partículas con tamaños grandes, en las imágenes de microscopía electrónica de barrido se muestra que estas partículas formadas por partículas más pequeñas.

Mientras que en el caso de la serie de catalizadores de NiW, los resultados de difracción de rayos X, mostraron la formación de 4 fases distintas, las cuales corresponden al W<sub>2</sub>C, WC, W y Ni.

El producto obtenido de bio-crudo está constituido por 4 fracciones (gases, aceites ligeros, aceites pesados y cenizas). Siendo las fracciones de aceites pesado y de aceites ligeros donde concentra la mayor cantidad de hidrocarburos, los cuales pueden ser utilizados como combustibles alternativos.

**PRODUCCIÓN DE BIO-CRUDO A PARTIR DE LA LICUEFACCIÓN  
HIDROTERMAL DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON  
CATALIZADORES DE NiMo Y NiW"**

M.C. Jonathan Jesús Malpica Maldonado

Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

## **Abstract**

The search and application of new sources to obtain fuels is a topic that day by day acquires greater relevance to deal with current problems related to environmental pollution, the partial independence of global economies based on hydrocarbons and a possible scenario, in which hydrocarbon reserves are depleted worldwide.

In this thesis, the application of the hydrothermal liquefaction process (HTL) through NiMo and NiW catalysts for the production of bio-crude, which can be used to obtain new fuels, was investigated.

The HTL reactions were carried out at temperatures of 320 °C with an initial hydrogen pressure of 600 psi, in each test 2 g of catalyst were used, which have a Ni content of 0 to 20% by weight.

Alternative methods were used for the synthesis of the catalysts, following the program reduction temperature methodology, with the main objective of lowering the synthesis temperatures of these catalysts, which on average are above 1,000 °C with mixtures of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. In this case, the use of sucrose resulted in a more interesting alternative way to obtain the molybdenum and tungsten carbide phases.

On the other hand, the characterization of the materials shows interesting results both in the chemical composition, as well as in the morphology and particle sizes of these series of catalysts, in the case of the NiMo catalysts, the obtaining of 4 phases correspond to Mo<sub>2</sub>C, Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N, MoO<sub>2</sub> and Mo; with particle sizes ranging between 340 nm and 994 nm; Despite being large particles, scanning electron microscopy images show that these particles are made up of smaller particles.

While in the case of the series of NiW catalysts, the X-ray diffraction results showed the formation of 4 different phases, which correspond to W<sub>2</sub>C, WC, W and Ni.

The product obtained from biocrude is made up of 4 fractions (gases, light oils, heavy oils and ashes). Being the fractions of heavy oils and light oils where it concentrates the greatest amount of hydrocarbons, which can be used as alternative fuels.

# Índice General

Resumen .....	VII
Abstract.....	VIII
Índice Tablas.....	XII
Índice de Figuras .....	XIII
Símbolos y Abreviaturas .....	XVIII
<b>1 Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Antecedentes/Marco Teórico.....</b>	<b>7</b>
2.1 Biomasa .....	7
2.2 Bio-crudo .....	9
2.3 Hidroprocesamiento de la biomasa lignocelulósica.....	11
2.3.1 Pretratamiento.....	11
2.3.2 Procesos de conversión.....	15
2.3.3 Licuefacción hidrotermal.....	18
2.4 Carburos y nitruros de metales de transición.....	23
2.4.1 Propiedades de los carburos y nitruros intersticiales.....	24
2.4.2 Síntesis de carburos intersticiales .....	27
2.4.3 Mecanismo de formación de los carburos intersticiales.....	29
2.4.4 Síntesis de nitruros ternarios de Ni-Mo.....	32
<b>3 Metodología.....</b>	<b>36</b>
3.1 Síntesis y Caracterización de la serie de catalizadores de NiMo y NiW.....	36
3.1.1 Síntesis de la serie de catalizadores de NiMo .....	36

3.1.2	Síntesis de la serie de catalizadores de NiW .....	37
3.1.3	Caracterización de la serie de catalizadores de NiMo y NiW .....	38
3.2	Evaluación Catalítica .....	42
3.2.1	Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica .....	42
3.2.2	Licuefacción hidrotermal.....	42
3.2.3	Caracterización de la biomasa y de los productos obtenidos .....	43
3.2.4	Separación del bio-crudo obtenido del proceso de HTL .....	44
<b>4</b>	<b>Análisis y Resultados .....</b>	<b>45</b>
4.1	Caracterización de la serie de catalizadores NiMo .....	45
4.1.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	45
4.1.1	Determinación del tamaño de cristalito .....	51
4.1.2	Determinación de la distribución del tamaño de partícula .....	54
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	56
4.1.4	Análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva.....	59
4.2	Caracterización de la serie de catalizadores NiW .....	64
4.2.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	64
4.2.2	Determinación del tamaño de cristalito .....	68
4.2.3	Determinación de la distribución de los tamaños de partícula .....	71
4.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	73
4.2.5	Análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	77
4.3	Evaluación catalítica de la serie de catalizadores de NiMo y NiW .....	82
4.3.1	Caracterización de la biomasa lignocelulósica.....	82
4.3.2	Pretratamiento por hidrólisis alcalina de la biomasa lignocelulósica (Proceso de Kraft).....	85

4.4	Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo y NiW .....	89
4.4.1	Evaluación catalítica de la serie de catalizadores de NiMo.....	89
4.4.2	Evaluación catalítica de la serie de catalizadores NiW .....	92
4.4.3	Caracterización del bio-crudo a través espectroscopía <sup>1</sup> H-RMN.....	94
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>100</b>
	Glosario .....	102
	Bibliografía.....	104
	Anexos .....	119

# Índice Tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Procesos convencionales para el pretratamiento de biomasa lignocelulosica....	13
<b>Tabla 2.2.</b> Catalizadores comerciales usados en el proceso de hidrogenación [75].	16
<b>Tabla 2.3.</b> Estudios relacionados con la producción de bio-crudo a través del proceso de pirolisis de la biomasa.	17
<b>Tabla 2.4.</b> Estudios relacionados con la producción de bio-crudo a través del proceso de HTL.	21
<b>Tabla 2.5.</b> Parámetros optimizados para la superficie libre usando DFT [32]	24
<b>Tabla 2.6.</b> Diferentes rutas de síntesis de carburos de transición.	29
<b>Tabla 3.1.</b> Condiciones de síntesis de la serie de catalizadores NiMo.	37
<b>Tabla 3.2.</b> Identificación de los catalizadores correspondientes a la serie NiW.	38
<b>Tabla 3.3.</b> Técnicas de caracterización.	39
<b>Tabla 3.4.</b> Condiciones de operación para el proceso de hidrogenación.	43
<b>Tabla 3.5</b> Parámetros analizados en la biomasa lignocelulósica.	43
<b>Tabla 4.1.</b> Detalles del refinamiento Rievelde de la serie de catalizadores de NiMo.	46
<b>Tabla 4.2.</b> Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld de las muestras NiMo.	46
<b>Tabla 4.3.</b> Detalles del Refinamiento Rietveld de la serie de catalizadores de NiW.	65
<b>Tabla 4.4.</b> Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld de las muestras NiW	65
<b>Tabla 4.5.</b> Composición química de la biomasa lignocelulósica (Aserrín de pino)	84
<b>Tabla 4.6.</b> Porcentajes de extracción de los polisacáridos contenidos en la biomasa	89

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> Estadísticas del consumo de energía primaria contra el crecimiento de la población mundial (Fuentes BP-stadistical [4], [11], [12] y Banco Mundial IBRD-IDA [13]). .....	2
<b>Figura 1.2</b> Consumo de biocombustibles de acuerdo a los datos publicados por la compañía British Petroleum [19]. .....	5
<b>Figura 2.1.</b> Esquema representativo de una fibra correspondiente a la biomasa lignocelulósica; en ella se puede observar el ordenamiento de sus principales compuestos. 8	
<b>Figura 2.2.</b> Monómeros presentes en la biomasa lignocelulósica a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina. ....	8
<b>Figura 2.3.</b> Composición química elemental de diferentes tipos de biomasa a). arcilla de madera de haya, b) mazorcas de maíz, c) microalgas marinas y d) hoyos de ciruela [54]... 10	
<b>Figura 2.4.</b> Regiones de procesamiento hidrotermal en función con el diagrama de fases Presión-Temperatura para el agua [22]. ....	10
<b>Figura 2.5.</b> Esquema del objetivo del pretratamiento de materiales lignocelulósicos [46], [47]. ....	11
<b>Figura 2.6.</b> Diagrama de flujos del hidropcesamiento de aceites [70]. ....	15
<b>Figura 2.7.</b> Diagrama Presión-Temperatura del agua. ....	18
<b>Figura 2.8.</b> Estructuras cristalinas de los carburos intersticiales (grupos IV-VI) [94]. ....	25
<b>Figura 2.9.</b> Comparación de las energías de formación del Mo (001). $E_f$ se normaliza por el número de átomos de Mo y X (C, N o P) [32]. ....	26
<b>Figura 2.10.</b> Comparación de la banda $d$ en las superficies Pt (111), $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C y Mo (110) [35]. ....	27
<b>Figura 2.11.</b> Mecanismo de formación de Mo <sub>2</sub> C a partir de la reducción carbotérmica del MoO <sub>3</sub> [105]. ....	30
<b>Figura 2.12.</b> Esquema de la reducción carbotérmica de WO <sub>3</sub> [99]. ....	31
<b>Figura 4.1.</b> Patrones de Difracción de Rayos X con diferentes cargas de Ni; a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20. ....	45

<b>Figura 4.2.</b> Perfiles de refinamiento Rietveld correspondientes a los patrones experimentales de DRX de las muestras a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20 utilizando el programa FullProf.....	47
<b>Figura 4.3.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-0 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	51
<b>Figura 4.4.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-5 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	51
<b>Figura 4.5.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-10 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	52
<b>Figura 4.6.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	52
<b>Figura 4.7.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-20 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	52
<b>Figura 4.8</b> Tamaños de cristalito calculados a través del método de a) Williamson-Hall, b) microdeformaciones obtenidas a través del método de Williamson-Hall y c) método de P. Scherrer modificado en función con la carga de Ni para serie de materiales de NiMo. ....	53
<b>Figura 4.9.</b> Volumen de las celdas unitarias presentes de las fases presentes en los catalizadores de NiMo.....	54
<b>Figura 4.10.</b> Distribución de tamaños de partícula correspondientes a los catalizadores de la serie NiMo a) Catalizador NiMo-0, b) Catalizador NiMo-5, c) Catalizador NiMo-10, d) Catalizador NiMo-15, e) Catalizador NiMo-20 y f) Tamaños promedio de partícula. ....	55
<b>Figura 4.11.</b> Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-0 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.....	57
<b>Figura 4.12.</b> Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-10 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.....	57
<b>Figura 4.13.</b> Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-15 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.....	58
<b>Figura 4.14.</b> Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-20 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.....	58

<b>Figura 4.15.</b> Distribución de tamaño de partícula a través del Microscopio Electrónico de Barrido correspondientes a los catalizadores, a) NiMo-0, b) NiMo-10, c) NiMo-15 y b) NiMo-20.....	59
<b>Figura 4.16.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-0.....	60
<b>Figura 4.17.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-10.....	61
<b>Figura 4.18.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-15.....	62
<b>Figura 4.19.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-20.....	63
<b>Figura 4.20.</b> Patrones de Difracción de Rayos X experimentales correspondientes a la serie de catalizadores NiW.....	64
<b>Figura 4.21.</b> Perfiles de refinamiento Rietveld correspondientes a los patrones experimentales de DRX de las muestras a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20 utilizando el programa FullProf.....	66
<b>Figura 4.22.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-0 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	68
<b>Figura 4.23.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-5 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	68
<b>Figura 4.24.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-10 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	69
<b>Figura 4.25.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	69
<b>Figura 4.26.</b> Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.....	69
<b>Figura 4.27.</b> Tamaños de cristalito calculados a través del método de a) Williamson-Hall, b) micro-deformaciones obtenidas a través del método de Williamson-Hall y c) método de P. Scherrer modificado en función con la carga de Ni para serie de materiales de NiW. ....	70
<b>Figura 4.28.</b> Volumen de las celdas unitarias presentes de las fases presentes en los catalizadores de NiW.....	71
<b>Figura 4.29.</b> Distribución de tamaños de partícula correspondientes a los catalizadores de la serie NiW a) Catalizador NiW-0, b) Catalizador NiW-5, c) Catalizador NiW-10, d) Catalizador NiW-15, e) Catalizador NiW-20 y f) Tamaños promedio de partícula.....	72

<b>Figura 4.30.</b> Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-0 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.....	73
<b>Figura 4.31.</b> Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-5 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.....	74
<b>Figura 4.32.</b> Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-10 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.....	75
<b>Figura 4.33.</b> Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-15 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.....	76
<b>Figura 4.34.</b> Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-20 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.....	76
<b>Figura 4.35.</b> Distribución de tamaño de partícula a través del Microscopio Electrónico de Barrido correspondientes a los catalizadores, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, b) NiW-15 y e) NiW-20. ....	77
<b>Figura 4.36.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-0. ....	78
<b>Figura 4.37.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-5. ....	79
<b>Figura 4.38.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-10. ....	80
<b>Figura 4.39.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-15. ....	81
<b>Figura 4.40.</b> Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-20. ....	82
<b>Figura 4.41.</b> a) Muestra de biomasa, b) Partículas de biomasa, c) Partículas de biomasa y d) Distribución de tamaño de las partículas de biomasa.....	83
<b>Figura 4.42.</b> Espectros FTIR de biomasa lignocelulósica. ....	85
<b>Figura 4.43.</b> Espectros FTIR de sólidos recuperados del proceso de pretratamiento.....	86
<b>Figura 4.44.</b> a). Espectro IR correspondiente y b) espectro <sup>1</sup> H-RMN correspondiente al licor negro.....	87
<b>Figura 4.45.</b> a) Sólidos recuperados después del proceso de Kraft, b) licor negro, c) composición química de los sólidos recuperados y d) composición química del licor negro. ....	88
<b>Figura 4.46.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo con tiempos de reacción de 60 min.....	90
<b>Figura 4.47.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo con tiempos de reacción de 45 min.....	91

<b>Figura 4.48.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores NiW con tiempos de reacción de 60 min.....	92
<b>Figura 4.49.</b> Evaluación catalítica de los catalizadores NiW con tiempos de reacción de 45 min.....	93
<b>Figura 4.50.</b> Espectros <sup>1</sup> H-RMN correspondientes a las fracciones de bio-crudo obtenidos en la evaluación sin catalizador a) aceite ligero y b) aceite pesado. ....	95
<b>Figura 4.51.</b> Espectros <sup>1</sup> H-RMN correspondientes a la fracción de aceite ligero, a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20.....	96
<b>Figura 4.52.</b> Espectros <sup>1</sup> H-RMN correspondientes a la fracción de aceite pesado, a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20.....	97
<b>Figura 4.53.</b> Espectros <sup>1</sup> H-RMN correspondientes a la fracción de aceite ligeros, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, d) NiW-15 y e) NiW-20.....	98
<b>Figura 4.54.</b> Espectros <sup>1</sup> H-RMN correspondientes a la fracción de aceite pesados, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, d) NiW-15 y e) NiW-20.....	99

# Símbolos y Abreviaturas

## *Símbolos*

<b>A:</b>	Absorbancia.	<b>T:</b>	Temperatura.
<b>C<sub>i</sub>:</b>	Concentración de una especie química.	<b>t:</b>	Transmitancia.
<b>E<sub>a</sub>:</b>	Energía de activación.	<b>w<sub>i</sub>:</b>	Es el peso recuperado de las fracciones LBO, HBO, Bio-sólidos, fase acuosa y biogas.
<b>E<sub>f</sub>:</b>	Energía de formación.	<b>w<sub>B</sub>:</b>	Es el peso de la biomasa lignocelulósica seca.
<b>D:</b>	Tamaño de cristalito.	<b>Y<sub>i</sub>:</b>	Es el rendimiento de las fracciones LBO, HBO, bio-sólidos, fase acuosa y biogas.
<b>d<sub>hkl</sub>:</b>	Distancia interplanar.	<b>β<sub>D</sub>:</b>	Ancho medio del pico de acuerdo con el tamaño de cristalito.
<b>I<sub>cal</sub>:</b>	Intensidad calculada.	<b>β<sub>hkl</sub>:</b>	Ancho medio del pico en la posición 2θ.
<b>I<sub>obs</sub>:</b>	Intensidad observada.	<b>β<sub>s</sub>:</b>	Ancho medio del pico en la deformación.
<b>K:</b>	Factor de esfericidad (valores de 0.9 a 0.93).	<b>δ:</b>	Desplazamiento químico.
<b>k:</b>	Constante de velocidad de reacción definida por la ecuación de Arrhenius.	<b>ε:</b>	Micro-deformación.
<b>k<sub>0</sub>:</b>	Factor de frecuencia de coaliciones.	<b>θ:</b>	Ángulo de difracción
<b>n:</b>	Orden de reacción (valores de 0 a 3).		
<b>P<sub>1,Cap</sub>:</b>	Es el peso de la capsula de porcelana sin muestra.		
<b>P<sub>2,Cap</sub>:</b>	Es el peso de la capsula de porcelana con muestra.		
<b>P<sub>1,cri</sub>:</b>	Es el peso del crisol de porcelana sin muestra.		
<b>P<sub>2,cri</sub>:</b>	Es el peso del crisol de porcelana con muestra.		
<b>P<sub>1,cv</sub>:</b>	Es el peso del crisol de vidrio sin muestra.		
<b>P<sub>2,cv</sub>:</b>	Es el peso del crisol de vidrio con muestra.		
<b>P<sub>1,fil</sub>:</b>	Es el peso del papel filtro sin muestra.		
<b>P<sub>2,fil</sub>:</b>	Es el peso del papel filtro con la muestra libre de extraíbles.		
<b>P<sub>T</sub>:</b>	Es el peso de la muestra problema.		
<b>R:</b>	Constante del gas ideal		
<b>r<sub>i</sub>:</b>	Velocidad de reacción		

## *Abreviaturas*

<b>ASTM:</b>	American Society for Testing and materials.
<b>BP:</b>	British Petroleum.
<b>Da:</b>	Unidad de masa atómica.
<b>DLS:</b>	Dispersión dinámica de la luz.
<b>DRX:</b>	Difracción de Rayos X.
<b>EDS:</b>	Espectroscopía de Energía Dispersiva.
<b>FT:</b>	Procesos Fischer-Tropsch.
<b>FTIR:</b>	Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier.
<b>GEI:</b>	Gases de Efecto Invernadero.
<b>GOF:</b>	Good of fitting (Bondad ajuste).

<b>HBO:</b>	Biocrudo pesado.
<b>HDO:</b>	Hidrodeshidrogenación.
<b>HDA:</b>	Hidrodeshidrogenación.
<b>HDN:</b>	Hidrodeshidrogenación.
<b>HDS:</b>	Hidrodeshidrogenación.
<b>HMTA:</b>	Hexametilentetramina.
<b>HTL:</b>	Licuefacción hidrotermal.
<b>IBRD:</b>	International Bank for Reconstruction of development.
<b>IDA:</b>	International Development Association.
<b>LBO:</b>	Biocrudo ligero.
<b>MEB:</b>	Microscopia Electrónica de Barrido.
<b>pH:</b>	Potencial de hidrógeno.
<b>R<sub>exp</sub>:</b>	Valor pesado.
<b>R<sub>wp</sub>:</b>	Parámetros residuales del patrón pesado.
<b>RMN:</b>	Resonancia Magnética Nuclear.
<b>Rxn:</b>	Reacción.
<b>TOC:</b>	Productos soluble en agua como resultado de la descomposición de la sacarosa.
<b>TPR:</b>	Temperatura de Reducción Programada.
<b>UDM:</b>	Modelo de Deformación Uniforme.
<b>W-H:</b>	Método de Williamson-Hall.

---

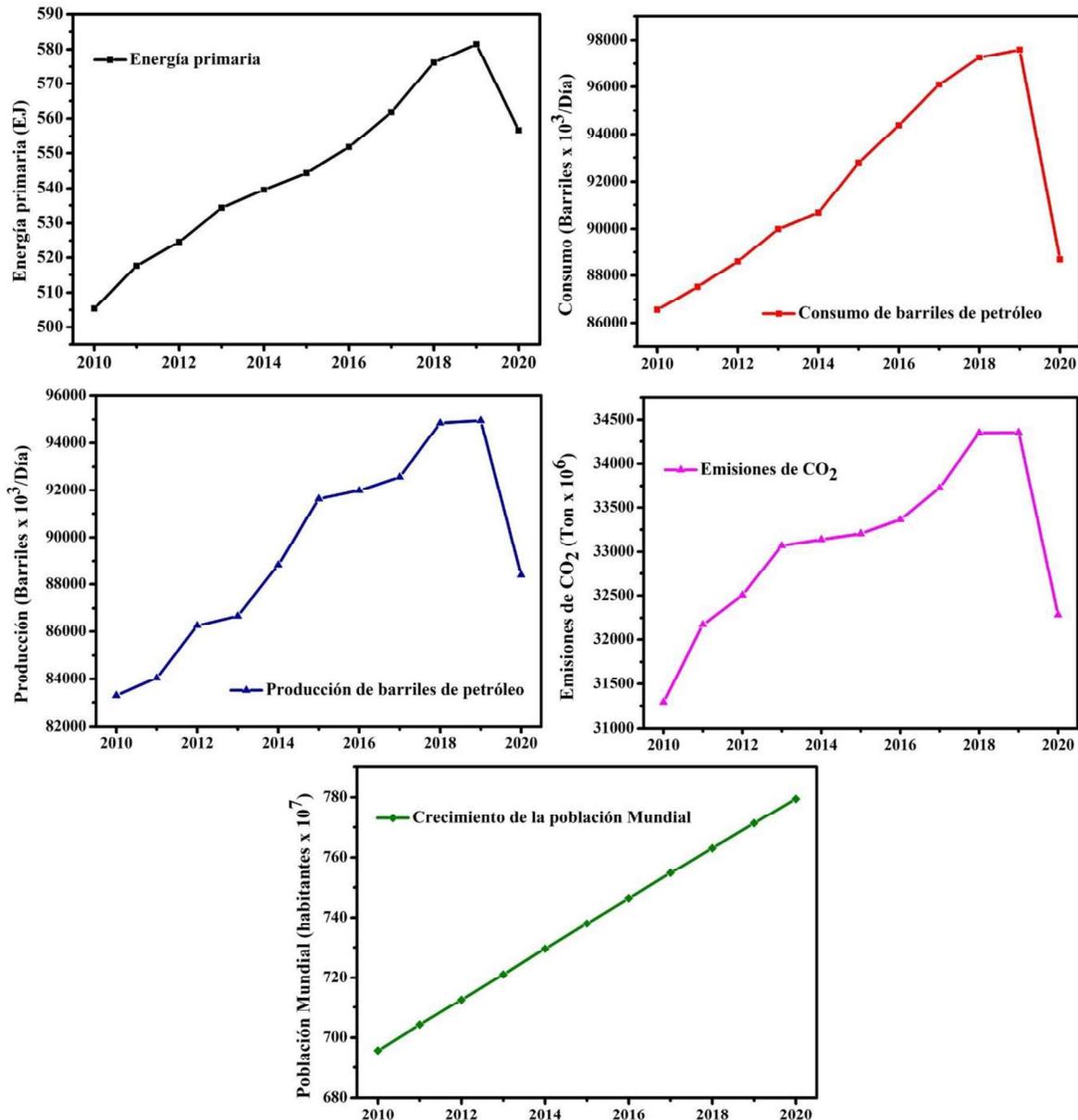
## 1 Introducción

Una de las importantes fuentes de energía son los hidrocarburos fósiles, los cuales juegan un papel fundamental en las macroeconomías de cada país [1]. Sin embargo, el petróleo es un recurso energético indispensable el cual impulsa el crecimiento y desarrollo económico e industrial; este recurso energético es considerado como la clave del incremento económico de muchos países [2, 3]. El precio del petróleo se establece con base a los niveles de oferta-demanda. Sin embargo, los precios se ven afectados por la volatilidad de los mercados asociados a diversos factores como la volatilidad neutral, actividades especulativas, influencias políticas, entre otros [3].

Durante los últimos años, los combustibles provenientes de los recursos fósiles se han considerado como una fuente primera de energía. El consumo de estos recursos se han incrementado en función con el crecimiento de la población mundial tal como se puede observar en la figura 1.1.

De acuerdo a los datos publicados por la compañía British Petroleum (BP) en su sitio web [4] en el año 2011 el consumo de energía prima tan solo fue de 505.38 EJ, mientras que en el 2021 el consumo de energía primaria fue de 595.15 EJ, representando un incremento del 1.3%. Sin embargo, en el año 2020 se reportó una baja en el consumo de energía, siendo el consumo de 556.63 EJ. Este descenso en el consumo de energía está ligado a la crisis mundial provocada por el virus del COVID-19, este evento se puede observar en la figura 1.1.

Diversos autores concuerdan que el uso de los recursos fósiles tiene algunos efectos adversos, como los son la dependencia económica de algunos países frente a este recurso y la contaminación a nivel mundial por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ ); estos gases son principalmente producidos por la combustión de los combustibles fósiles [5]–[10].



**Figura 1.1** Estadísticas del consumo de energía primaria contra el crecimiento de la población mundial (Fuentes BP-stadistical [4], [11], [12] y Banco Mundial IBRD-IDA [13]).

En los años comprendidos del 2011 al 2021, las emisiones de dióxido de carbono se incrementaron aproximadamente en un 0.6%, en la figura 1.1 se muestra el comportamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> en la última década. Sin embargo, en el año 2020 las emisiones de este gas disminuyeron considerablemente debido a la disminución de la actividad económica a nivel mundial provocada por la pandemia. En este periodo, el consumo y la producción de barriles de periodo disminuyeron, en el año 2019 la tendencia continuaba creciendo en función con el aumento de la población mundial tal y como se observa en la figura 1.1.

En años recientes, nuevos proyectos y políticas ambientales están dirigidas hacia el desarrollo de nuevas fuentes energías, esto con el objetivo de hacer frente al cambio climático, que hoy en nuestros días se ha hecho cada vez más notorio.

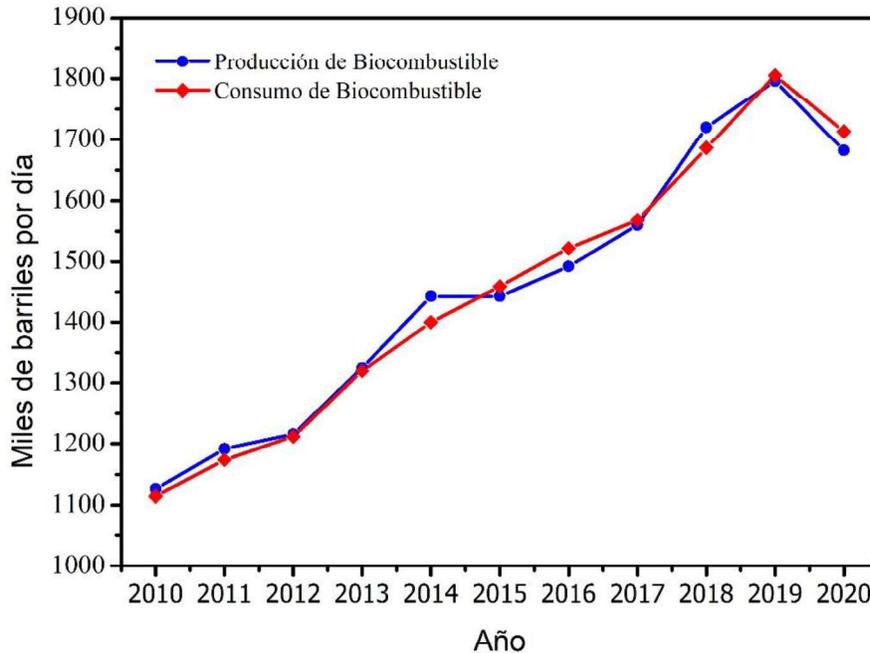
Estos proyectos están enfocados con el desarrollo de bioenergías y biocombustibles; las cuales, no solamente tiene como objetivo reducir la huella de carbono, si no también lograr una independencia total frente al consumo de recursos fósiles. Dentro de los principales factores que impulsan estas nuevas propuestas se encuentran el poder reducir las emisiones de GEI que causan la destrucción de la capa de ozono (O<sub>3</sub>), como producto de la combustión de los hidrocarburos [14]–[17].

El desarrollo de la biotecnología en el sector energético está enfocado en aprovechar los recursos naturales como fuentes de energías, las cuales no generan efectos negativos en el medio ambiente o en la población en general. La explotación de estas nuevas formas de obtención de energía en un futuro podría desplazar de forma total a los hidrocarburos como la principal fuente de energía en el mundo.

Tal como se mencionó con anterioridad, los biocombustibles podrían sustituir el uso de muchos de los combustibles convencionales. El uso de estos combustibles alternativos no representa ningún cambio o no se requiere hacer modificaciones en las infraestructuras en tierra para su producción (refinerías), así como en los motores, fuselaje y suministros de combustible en los medios transporte [18].

De acuerdo con la información obtenida por BP-Statistics; la producción de biocombustibles en el 2021 a nivel mundial fue de 1,747 equivalente a miles de barriles de petróleo por día. Durante los años 2011 al 2021, el crecimiento de producción de biocombustibles fue del 4.1%. Por otra parte, el consumo de biocombustibles fue de 1,837

equivalentes a miles de barriles de petróleo, este consumo de biocombustibles representa un incremento del 4.6% tal como se muestra en la figura 1.2 [19].



**Figura 1.2** Consumo de biocombustibles de acuerdo a los datos publicados por la compañía British Petroleum [19].

Las principales regiones que producen biocombustibles son los Estados Unidos, la Unión Europea y China. Es importante resaltar que México es un país que no es considerado como productor de biocombustibles. Mientras, que los principales países consumidores de biocombustibles son Estados Unidos, Brasil y la Unión Europea. En este caso, México es un país con baja consumo de biocombustibles.

La información recopilada por BP-Statistic, sugiere que en la última década los combustibles son empleados como una medida para poder satisfacer la demanda de energéticos, debido que en la actualidad la tendencia del consumo de combustibles fósiles continúa al alza, y aun no posible observar una disminución en este tipo de combustibles. Unos de los principales factores de este comportamiento, se puede atribuir a la baja eficiencia de los procesos para la producción de biocombustibles.

Para la producción de los biocombustibles existen tres rutas principales: termoquímica, oleoquímica y bioquímica; estas rutas incluyen la conversión de materiales lignocelulósicos a través de procesos Fischer-Tropsch (FT), Licuefacción Hidrotérmica (HTL), pirólisis e

hidrotratamiento de grasas y de ácidos grasos. Así mismo, se puede emplear la fermentación de azúcares para la obtención de este combustible alternativo [20].

En cada ruta para la producción de biocombustibles intervienen mecanismos de reacción completamente diferentes. Por ejemplo, en los procesos biológicos es necesario emplear microorganismos o incluso se utilizan algunas enzimas que tengan la capacidad de producir biocombustibles [14], [21]. Por otra parte, en los procesos termoquímicos se aprovechan diferentes factores como el calor y el uso de catalizadores para la producción de biocombustible [22]–[24].

Los procesos biológicos suelen tener diversas desventajas frente a los procesos termoquímicos, esta desventaja se encuentra principalmente en la baja producción de biocombustibles; además, se requieren cuidados especiales para que los microorganismos y las enzimas puedan garantizar su supervivencia. Finalmente, estos tipos de procesos suelen tener tiempos de operación demasiado largos.

Los procesos termoquímicos requieren altas temperaturas para que se lleve a cabo el rompimiento de las cadenas moleculares de gran tamaño. Además, estos procesos utilizan catalizadores que están hechos con tierras raras o metales nobles. El empleo de estos catalizadores y las altas temperaturas en el reactor elevan los costos de producción de los biocombustibles.

Otros métodos para la obtención de sustancias químicas con alto valor comercial y de biocombustibles es a través del bio-crudo o bio-aceite [25]. El bio-crudo o el bio-aceite es un pseudocompuesto el cual está constituido por compuestos oxigenados, los cuales se incluyen ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres, fenoles, aldehídos, cetonas, entre otros [26]. En el caso de la producción de bio-crudo a partir de la biomasa se ha reportado que la licuefacción hidrotermal y la pirólisis son los procesos por los cuales se obtienen el mayor rendimiento en la producción de productos valiosos. Sin embargo, la composición del bio-crudo depende principalmente del tipo y del origen la biomasa, siendo principalmente las microalgas la materia prima para la producción de bio-crudo [27], [28].

Algunas investigaciones relacionadas con diversos procesos catalíticos para la obtención de bio-crudo sugieren que los carburos de los metales de transición, así como los fosfuros y los

nitruros de estos metales, tienen una actividad catalítica similar a la de los metales nobles [29]–[35].

En algunos casos, algunos autores han reportado que los catalizadores con contenido de níquel presentan una alta selectividad en la producción de hidrocarburos de menor peso molecular. Estos catalizadores tienen la capacidad de romper los enlaces C-C presentes en la materia prima. Sin embargo, una concentración elevada de este metal tiende a desactivar los catalizadores por formación de depósitos de coque en la superficie del catalizador [36]–[43].

Investigaciones recientes en el área de materiales y catálisis, han centrado su atención en la transformación de partículas en escala micrométrica a partículas nanométrica, las cuales han presentado importantes cambios en sus propiedades físicas y químicas del material. Estos cambios de propiedades se atribuyen principalmente a los tamaños de partícula, las cuales incrementan su área superficial en función de la disminución su tamaño, y como resultado ingresan al dominio donde predominan los efectos cuánticos.

De acuerdo con lo expuesto con anterioridad, en la presente tesis tiene como objetivo principal la producción de bio-crudo como un precursor alternativo para ser usado en la obtención de biocombustibles y de productos químicos de alto valor. La producción del bio-crudo se hizo a través del proceso de licuefacción hidrotermal, usando como materia virutas de madera de pino, el cual es un material considerado como desecho proveniente de la fabricación de muebles. Este material es considerado como un tipo de biomasa lignocelulósica constituido por 3 carbohidratos: celulosa, hemicelulosa y lignina. Con el objetivo de mejorar el rendimiento, la selectividad y optimizar el proceso de producción, se estudió el efecto de los catalizadores con una mezcla de fases de nitruro y carburo  $\text{Mo}_2\text{C-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  (serie de catalizadores de NiMo) y WC,  $\text{W}_2\text{C}$  y Ni (serie de catalizadores de NiW) con cargas iniciales de 20% en peso de níquel. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo por el método de Temperatura de Reducción Programada (TPR) para la conversión de los óxidos metálicos en compuestos de carburo y nitruros.

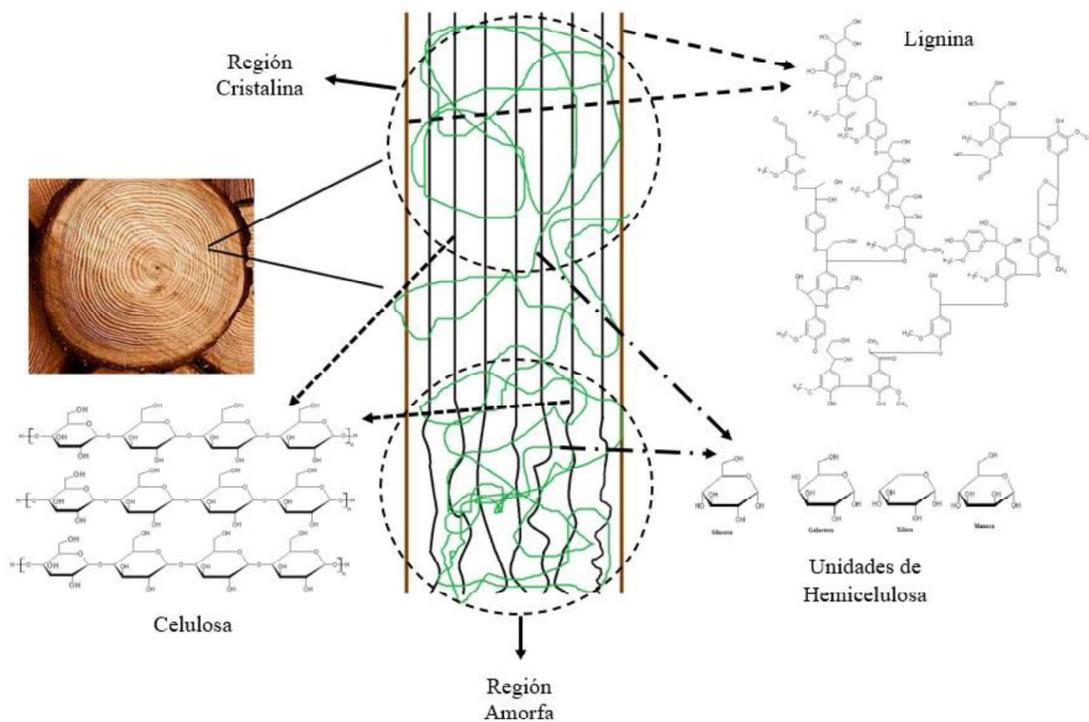
---

## 2 Antecedentes/Marco Teórico

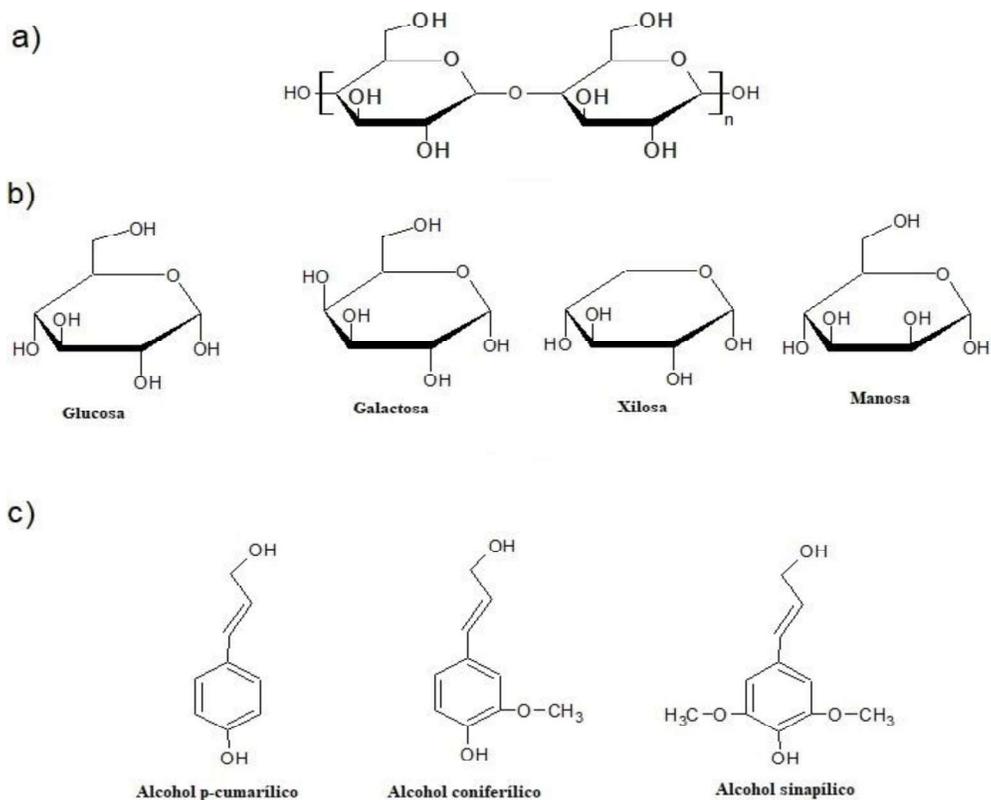
### 2.1 Biomasa

La biomasa lignocelulósica es un biomaterial renovable, el cual está compuesto por tres macromoléculas de carbohidratos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-35%) y lignina (25-35%); además de minerales inorgánicos y compuestos orgánicos extractivos [44], [45]. En la figura 2.1 se muestra un esquema representativo de un segmento de fibra de biomasa lignocelulósica [46]–[48]. La celulosa es el polisacárido más abundante en la biomasa, tiene un peso molecular superior a los  $10^6$  Da. Está constituido por unidades monoméricas lineales de glucosa con uniones  $\beta$ -(1-4) glucopirosano (véase figura 2.2a) [47]. La degradación de este polímero ocurre a 240-350 °C formando celulosa anhídrida y levoglucosano [44]. Por otra parte, la hemicelulosa es un polímero bidimensional [47], el cual está compuesto por diversos monómeros como la glucosa, galactosa, xilosa, manosa, etc. Las unidades repetidas son de 150 en comparación con la celulosa (5,000-10,000) (véase figura 2.2b). La descomposición de este material se lleva de 200 a 260 °C dando lugar a productos más volátiles en comparación con la celulosa [44]. La lignina es el tercer polisacárido más abundante en la biomasa lignocelulósica, es un polímero tridimensional [47], compuesto por monómeros con cadenas moleculares similares correspondientes a un alcohol aromático (véase figura 2.2c), la descomposición de este material se lleva de 280 a 500 °C.

Los productos formados de la degradación de este compuesto corresponden a ácidos carboxílicos y derivados fenólicos [44], [45].



**Figura 2.1.** Esquema representativo de una fibra correspondiente a la biomasa lignocelulósica; en ella se puede observar el ordenamiento de sus principales compuestos.



**Figura 2.2.** Monómeros presentes en la biomasa lignocelulósica a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina.

## 2.2 Bio-crudo

La biomasa es un material que es considerado como un material renovable, el cual es podría ser una alternativa prometedora a nivel mundial para la producción de biocombustibles y obtención de productos químicos derivados de alto valor energético y comercial. Dentro de las principales ventajas del uso de biomasa como materia prima es la abundancia y la disposición de la biomasa a nivel mundial [49].

Se ha observado una variación en la composición química del bio-crudo en función con la procedencia de la biomasa, en la figura 2.3 se muestra la composición química elemental de algunos tipos de biomasa [50]. La biomasa se clasifica en grupos principalmente, esta clasificación incluye (i) madera y biomasa leñosa; (ii) biomasa herbácea y agrícola; (iii) biomasa acuática (algas); (iv) biomasa animal y humana; (v) biomasa contaminada y biomasa industrial (semi-biomasa); y (vi) mezclas de biomasa (combinaciones de lo anterior) [25], [51].

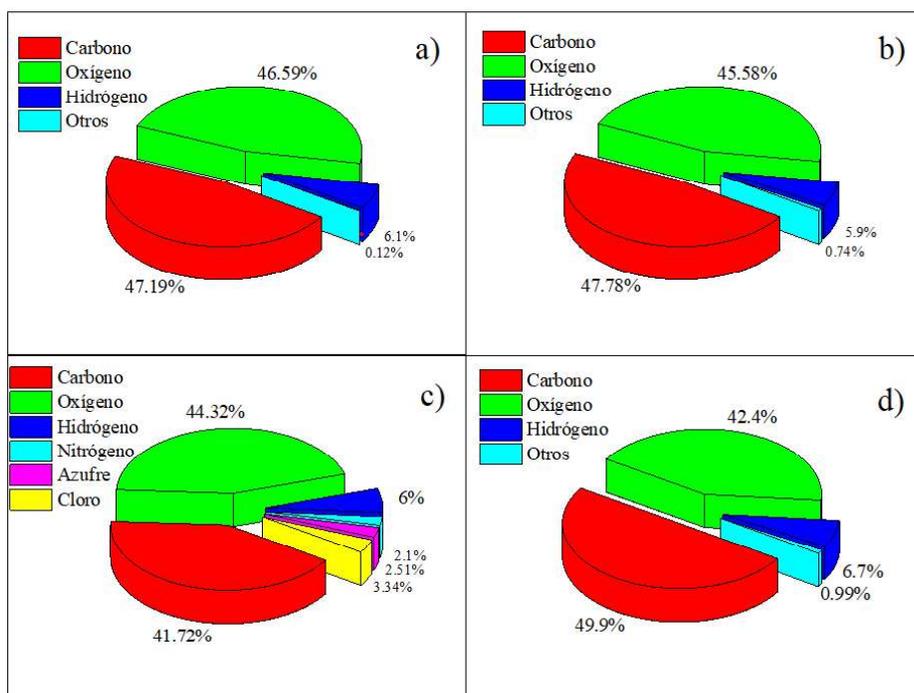
El bio-crudo que se obtiene a través de la biomasa es una mezcla de compuestos complejos basados en C, H y O principalmente, los cuales están constituidos por acetonas, alcoholes, esterres, aldehídos, ácidos, fenoles, furanos, entre otros [26], [51], [52]. El bio-crudo está constituido principalmente por agua (14 a 30 % peso) y el resto son compuestos orgánicos oxigenados (70 – 86 % peso), mientras que el contenido en masa del carbono en los compuestos orgánicos es del 50% en peso aproximadamente [26].

La pirólisis y la licuefacción hidrotermal son rutas termoquímicas que son utilizadas para la producción de bio-crudo a través de la biomasa.

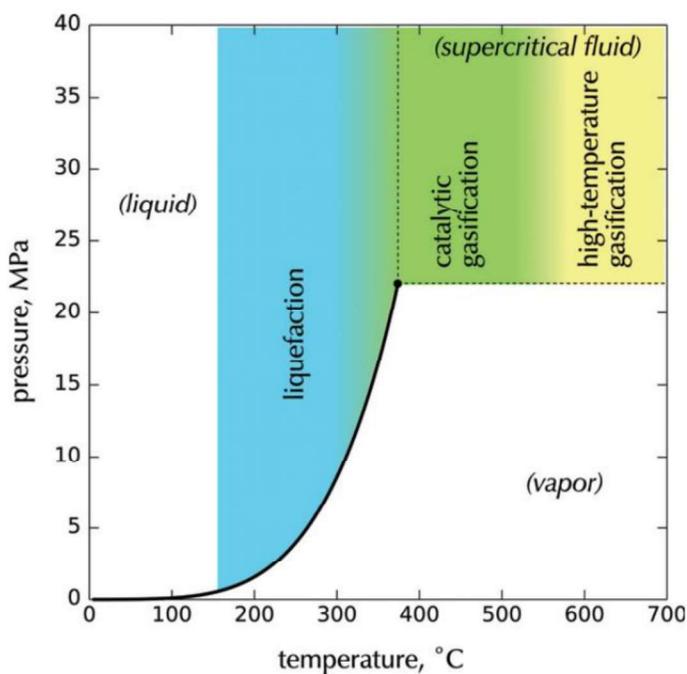
La pirólisis es un proceso termoquímico en el cual la materia orgánica es descompuesta rápidamente por efecto de la aplicación de calor en atmósferas libres de oxígeno, donde los principales componentes de la biomasa son convertidos en grupos principales de productos: bio-crudo (bio-aceites), coque y gases. Generalmente, los procesos se llevan a temperaturas entre 450 °C hasta los 1,000 °C; este tipo de operaciones suelen ocurrir a presiones atmosféricas con tiempos de residencia muy cortos [28], [53].

Por otra parte, los procesos de licuefacción hidrotermal son procesos termoquímicos en los cuales la descomposición de la biomasa se lleva a cabo en presencia de un solvente, el cual puede afectar el rendimiento y la selectividad en los productos formados en el bio-crudo, los solventes más utilizados son etanol, metanol, acetona y agua; siendo este último el más

utilizado. Las condiciones de operación se encuentran por debajo del punto crítico del solvente empleado tal como se muestra en la figura 2.4 [28], [53].



**Figura 2.3.** Composición química elemental de diferentes tipos de biomasa a). arcilla de madera de haya, b) mazorcas de maíz, c) microalgas marinas y d) hoyos de ciruela [54].

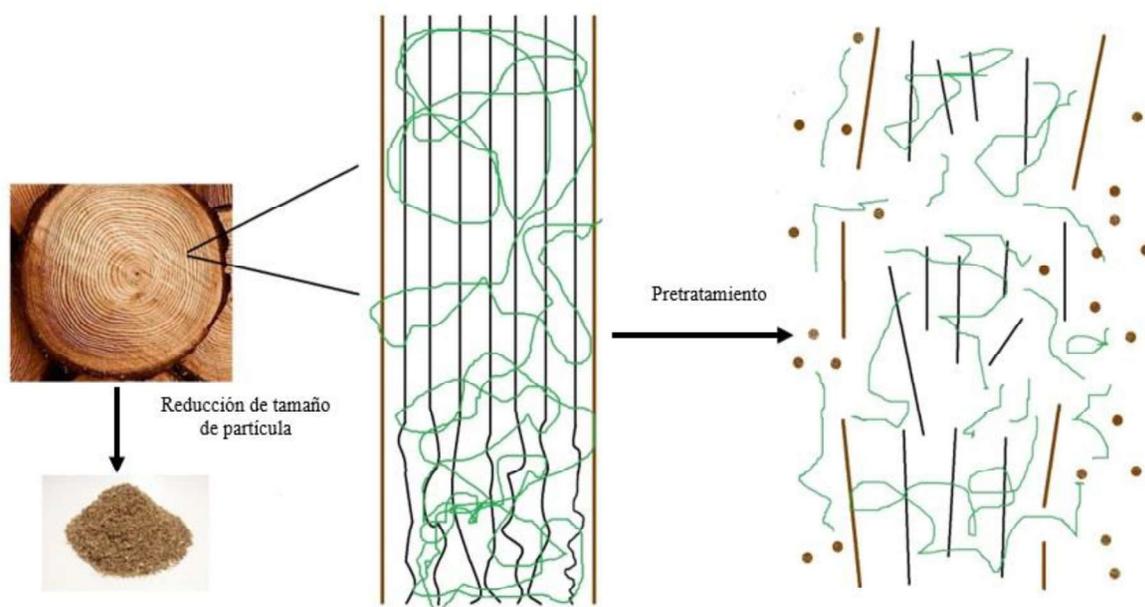


**Figura 2.4.** Regiones de procesamiento hidrotérmico en función con el diagrama de fases Presión-Temperatura para el agua [22].

## 2.3 Hidroprocesamiento de la biomasa lignocelulósica

### 2.3.1 Pretratamiento

Los procesos de pretratamiento en materias primas como la biomasa lignocelulósica, tienen como principal objetivo el aumento de los rendimientos en la producción de biocombustibles. Estos procesos alteran o eliminan los impedimentos estructurales y de composición en la biomasa, eliminando el sello de lignina y deformando la región cristalina presente en la biomasa [46]. En la figura 2.5 se muestra un esquema general correspondiente al pretratamiento de los materiales lignocelulósicos.



**Figura 2.5.** Esquema del objetivo del pretratamiento de materiales lignocelulósicos [46], [47].

Los procesos de pretratamiento se clasifican en 4 categorías: métodos físicos, en estos tipos de pretratamientos están incluidos los procesos para la reducción de tamaño de partícula; la distribución de tamaño de partícula es un parámetro importante que se debe considerar, ya que está en función con el rendimiento de los productos obtenidos. De acuerdo con el trabajo realizado por Bo Zhang y colaboradores en el 2009 [55], se observa un mayor rendimiento hacia la obtención de combustibles en fase líquida con tamaños de partícula superiores a 2 mm.

De acuerdo con el trabajo realizado por Mani y colabores, determinaron que los tamaños de partícula óptimos se encuentran entre 4 y 10 mm, adecuados para superar las limitaciones

de transferencia de calor y de masa con costos razonables de molienda en los procesos de licuefacción hidrotermal [56].

Por otra parte, en los métodos fisicoquímicos para el pretratamiento de la biomasa se encuentran procesos como la auto hidrólisis o exposición con vapor, amonio o dióxido de carbono. En estos procesos la biomasa es degradada por acción de la elevada presión y posteriormente la presión es reducida provocando la explosión del material [57].

En los métodos químicos la biomasa se puede degradar por la acción de sustancias químicas como el ozono (ozonólisis), sustancias alcalinas (el más empleado NaOH) o ácidos (por lo regular se emplea  $H_2SO_4$  y HCl) [57].

Finalmente, en los procesos biológicos los microorganismos son aprovechados para la ruptura de lignina [57].

En la tabla 2.1 se muestra un breve resumen correspondiente a algunos trabajos relacionados con diferentes tipos de pretratamiento. Los resultados que obtuvieron cada uno de los autores puede variar de acuerdo con el tipo de biomasa lignocelulósica empleada; esto es atribuido a la composición presentes en los materiales lignocelulósicos.

De acuerdo los trabajos observados en la tabla 2.1 los tratamientos fisicoquímicos y químicos están acompañados de un proceso de disminución de tamaños de partícula (procesos de molienda). Por otra parte, en los procesos fisicoquímicos, la autohidrólisis con vapor es uno de los procesos más empleados para la depolimerización de la biomasa, por lo regular opera a condiciones de presión y temperatura cercanos al punto crítico de la sustancia empleada y con tiempos de operación cortos. Generalmente se emplean para superar el problema de la obstinación y la fácil separación de la celulosa de la matriz de biomasa, para hacerla más accesible para hidrólisis enzimática [58]. En los procesos de pretratamiento de la biomasa, la hidrólisis ácida y alcalina son los procesos más utilizados. Factores como las concentraciones de estos compuestos pueden variar de acuerdo con el tipo de biomasa lignocelulósica utilizada. En los tratamientos ácidos, la hemicelulosa es eliminada mientras la celulosa es expuesta para la digestión. Mientras que, en el tratamiento con álcalis, la degradación de las cadenas laterales de ésteres y glucósidos, por lo que hay modificación estructural [58]. Los tratamientos alcalinos en comparación con los tratamientos ácidos suelen ser más activos y ayudan a eliminar la lignina y varias sustituciones de ácido urónico sobre hemicelulosa [58].

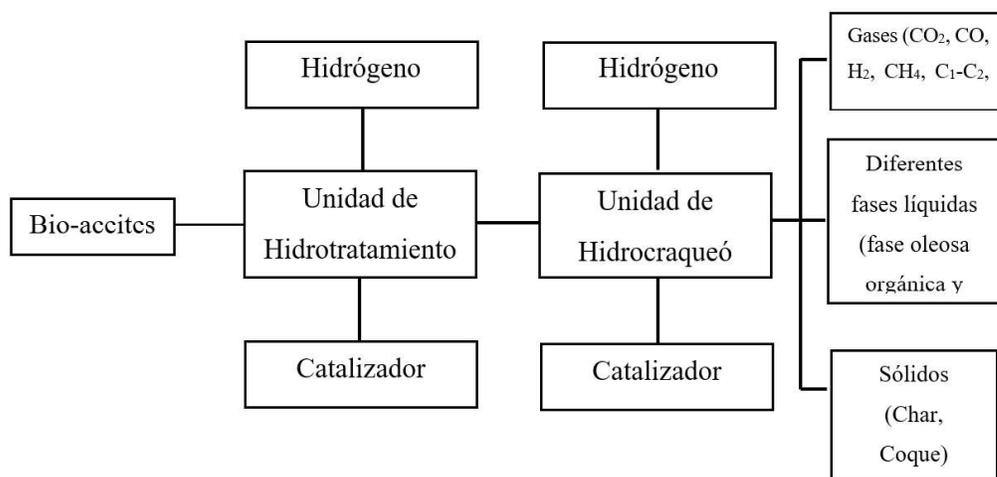
**Tabla 2.1.** Procesos convencionales para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica.

<b>Biomasa</b>	<b>Tipo de proceso</b>	<b>Proceso</b>	<b>Resumen</b>	<b>Ref.</b>
Trigo				
Cebada				
Rastrojo de maíz	Físico	Reducción de tamaño de partícula	En este trabajo se realizó la molienda de 4 tipos diferentes de BML usando molino de martillos con 3 tamaños diferentes de partícula (3.2, 1.6 y 0.8 mm), Determinaron un mayor consumo de energía para el pasto de varilla y el menor para el restrojo de maíz. Además de observa un alto consumo de energía por parte del molino relacionado con tamaños menores de partícula.	[56]
Pasto varilla				
Eucalipto	Físico	Reducción de tamaño de partícula	Demostraron mejores rendimientos en la producción de bioaceites ligeros con la disminución de tamaños de partícula, asociados a altas velocidades de calentamiento en las partículas, favoreciendo la ruptura de enlaces, así como la transferencia de masa entre materia prima y productos.	[59]
Ioxophleba				
Pasto de varilla	Fisicoquímico	Autohidrólisis con vapor	El proceso de autohidrólisis con vapor de agua fue estudiada en reactor semicontinuo en un rango de temperatura de 170-200 °C y tiempos de residencia de 5 a 15 min. Determinaron que las mejores condiciones de pretratamiento para el proceso de sacarificación fueron a 200°C con un tiempo de residencia de 10 min.	[60]
Madera blanda	Fisicoquímico	Autohidrólisis con vapor	Se estudió el efecto de la variación de presión y temperatura en el pretratamiento de la madera blanda. Las condiciones de operación fueron: 32 bar y 235 °C. Determinaron que se presenta un mejor rendimiento en la digestión de este material cuando es sometido un doble pretratamiento (reducción de tamaño de partícula y autohidrólisis con vapor). El porcentaje máximo alcanzado en la digestión de la celulosa fue cercano al 90 % con tamaños de partícula < 0.5 mm.	[61]
Mazorca de maíz	Fisicoquímico	Agua caliente líquida	El pretratamiento con agua caliente líquida se llevó a cabo a 160 °C durante 10 min, en este caso el rendimiento de pentosas máximo fue de 58.8 % y en más del 60% para la remoción de lignina en la biomasa.	[62]
Rastrojo de maíz	Químico	Hidrólisis ácida	La hidrólisis ácida se llevó a cabo a 175 °C por 5 min empleando una relación en peso sólido/líquido igual 2:1; posteriormente, el tamaño de partícula fue reducida y almacenada durante 3 meses. Se observaron rendimientos cercanos al 90% posteriores a los 2 meses de haber iniciado el pretratamiento.	[63]

Biomasa	Tipo de proceso	Proceso	Resumen	Ref.
Paja de arroz	Químico	Hidrólisis ácida	Se empleó una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 1 % para el pretratamiento de la paja de arroz con un tiempo de reacción de 1 a 5 min y con temperatura de 160 a 180 °C. el pretratamiento liberó por completa la xilosa y la glucosa aumentando el volumen de los poros de los residuos sólidos. El pretratamiento dió como resultado un rendimiento del 70 % en la producción de bioetanol a través de la hidrólisis enzimática.	[64]
Madera blanda Madera dura Aserrín	Químico	Hidrólisis alcalina	Para el tratamiento de la biomasa lignocelulósica se empleó una solución de NaOH al 20%, con una relación másica entre la biomasa y la solución igual a 3.5:1. La temperatura del proceso fue de 175 °C durante 95 min. Los resultados mostraron mejores rendimientos en los bio-cruudos obtenidos por el pretratamiento. De igual forma se muestra la recuperación del 97 % del NaOH empleado para los procesos de pretratamiento de la biomasa.	[65]
Paja de trigo	Químico	Hidrólisis alcalina	Se realizó un proceso de pretratamiento con una solución de NaOH al 10 % a 70 °C. La extrusión alcalina proporcionó un sustrato más fácil de hidrolizar que el material sin tratar. El rendimiento de glucosa fue del 73.8% y el rendimiento de xilosa fue del 82.8%	[66]
Pasto Coastal	Químico	Hidrólisis alcalina	La biomasa de pasto Coastal Bermuda fue tratada con diferentes concentraciones de NaOH de 0.5 a 3% con tiempos de residencia de 15 a 90 min a 121 °C. Con el pretratamiento se observó una eliminación del 86 % de la lignina. Las condiciones óptimas del pretratamiento fueron a 121 °C con una concentración de 0.75% con un tiempo de 15 min de residencia.	[67]

### 2.3.2 Procesos de conversión

Con el desarrollo de los procesos para la conversión y transformación de la biomasa en biocombustibles, se planteó un nuevo reto para el diseño y construcción de instalaciones que lleve a cabo este tipo de procesos. Sin embargo, algunos autores mencionan la posibilidad de utilizar las mismas tecnologías para el refinamiento de petróleo en el procesamiento y/o conversión de la biomasa en productos de alto valor energético o comercial [20], [68], [69]. Una de las tecnologías más empleadas para el refinamiento de hidrocarburos fósiles y de la biomasa es el hidroprocesamiento; el cual consiste en la combinación de dos tecnologías (hidrocraqueo e hidrotratamiento) [69]–[72]. En la figura 2.6 se muestra un esquema general del proceso de hidrotratamiento de aceite vegetal el cual es convertido en combustible [70].



**Figura 2.6.** Diagrama de flujos del hidroprocesamiento de aceites [70].

Para la obtención de bio-crudo, la biomasa es introducida a una unidad de hidrotratamiento; esta unidad consiste en el craqueo y/o hidrogenación de moléculas de gran masa molecular como la celulosa, lignina y hemicelulosa contenidas en la biomasa. Posteriormente, el bio-crudo o los aceites oxigenados derivados de la biomasa, son llevados a una segunda unidad de procesamiento donde el oxígeno es removido a través de procesos de hidrodesoxigenación (HDO) [54], [73]. Los compuestos oxigenados presentes en el bio-crudo como lo son los ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas producen combustibles de mala calidad; provocando daños en los componentes de los equipos de refinamiento y daños en los motores de combustión interna. Por ejemplo, en el caso de los ácidos orgánicos dan como

resultado una fuerte corrosión en las líneas de proceso y en las líneas de inyección de combustible a los motores; por otra parte, los aldehídos y las cetonas provocan una inestabilidad y un bajo poder calorífico en los combustibles [74].

En la tabla 2.2 se muestra los catalizadores más utilizados en el proceso de hidrogenación a escala industrial.

**Tabla 2.2.** Catalizadores comerciales usados en el proceso de hidrogenación [75].

Sistema	Fase activa	Soporte	Fase activa % en peso	Superficie m <sup>2</sup> /g	Densidad relleno kg/l
Uso general	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kieselguhr	14-65	50-170	0.2-1.6
Uso general (fase líquida, pequeña escala)	Ni Raney	-----			
Uso general	Pt(*), Pd(*), Rh, Ru(*)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C		Variable	
Hidrogenación selectiva	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CuO	-----	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17-60 CuO: 37-82	10-40	0.9-1.7
Hidrogenación selectiva	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CuO+BaO	-----	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 38-46 CuO: 37-46 BaO: 8-12	14-50	0.4-0.9
Hidrogenación selectiva	CoO	Kieselguhr SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-60	6-140	0.5-1.2

\*También en forma de óxidos

Los metales nobles, y metales como el hierro, cobalto y níquel han sido considerados catalizadores para los procesos Fischer-Tropsch en la producción de biocombustibles. Estos metales son los más utilizados debido a su actividad, selectividad y rendimiento en la producción de biocombustibles [76]. El uso de metales nobles en procesos industriales es extremadamente costoso a pesar de su alta eficiencia. Mientras que el empleo de metales de transición en forma de carburo, nitruros, fosfatos y fosfuros como catalizadores han demostrado tener propiedades similares a los metales nobles [29]–[35], lo que significa que estos tipos de compuestos pueden desplazar el uso de metales nobles en procesos de hidroprocesamiento. En la tabla 2.3 se muestran algunos trabajos relacionados con la producción de bio-crudo a través de biomasa mediante el proceso termoquímico de pirólisis.

**Tabla 2.3.** Estudios relacionados con la producción de bio-cruado a través del proceso de pirólisis de la biomasa.

Biomasa	Condiciones de Operación	Tipo de reactor	Resumen	Ref.
Aserrín de madera de acacia	T = 400-600 °C Medio = N <sub>2</sub> Agitación = 4.5 RPM Flujo N <sub>2</sub> = 300 cm <sup>3</sup> /min Alimentación de biomasa = 180 g/h Tamaño de Partícula = 0.5 a 1 mm	Reactor de Auger	Se estudió el rendimiento en la producción de bio-cruado en un rango de temperatura de 400 a 600 °C obteniéndose rendimientos de coque, bio-cruado y productos gaseosos oscilando entre 29,72 y 51,90 % en peso, 29,40 y 45,10 % en peso y 16.70–38.47 % en peso, respectivamente. Se observó que a 500 °C se obtiene la tasa más alta de producción de bio-cruado con un 45.10% en peso de rendimiento.	[77]
Residuos de Mirto de Limón	T = 350-550 °C Medio = N <sub>2</sub> Flujo N <sub>2</sub> = 100 ml/min	Reactor de lecho fijo	El rendimiento en la producción de bio-cruado fue estudiado en un rango de temperatura de 350 a 550 °C con biomasa proveniente de residuos de mirto de limón de la región de Malasia. La biomasa tiene un tamaño de partícula de 0.125 a 0.25 mm. Se observó una mayor producción de bio-cruado a 350 °C. En los experimentos se observa una mayor selectividad en la producción de guaicoles, seguido de fenoles.	[78]
Residuos sólidos de fruta	T = 300-800 °C Medio = N <sub>2</sub> Flujo N <sub>2</sub> = 30 ml/min	Reactor semi-continuo	Los resultados muestran que las distribuciones de productos en condiciones idénticas fueron fuertemente afectadas por los tipos de muestras de biomasa. Los rendimientos de bio-cruado alcanzaron su punto máximo en 500 °C para cornalina huesos de cereza y 700 °C para pepitas de uva. Los rendimientos más altos fueron 47.50% en peso para huesos de cereza de cornalina y 41.04% en peso para semillas de uva. El contenido de los bio-cruados tanto para los huesos de cornalina como las semillas de uva eran similares y compuesta principalmente de hidrocarburos oxigenados.	[79]
Aceite de madera	Reactor de pirólisis 450-600 °C Reactor catalítico 200-400 °C Catalizador = SiC, MCM-41 y SiC/MCM-41 Catalizador/Biomasa = 1:2, 2:1, 3:2 y 2:3	Sistema de microondas	En este estudio, se analizó el efecto de la temperatura de reacción en sistema de microondas, los cuales consisten en dos secciones equipados con un reactor en cada sistema de microondas operando a diferentes intervalos de temperatura. Los reactores consisten en empaques de carburo de silicio o de MCM-41 y carburo de silicio dopado con MCM-41. Se observó que el mayor contenido aromático fue 71.41 % en peso a temperatura de pirólisis de 600 °C, temperatura catalítica de 350 °C y relación de catalizador/biomasa de 3:2 con el catalizador SiC/MCM-41. El sistema de pirólisis y de catálisis se calientan por separado mediante microondas para facilitar el control de la temperatura, reducir la formación de coque, mantener actividad del catalizador, prolongar la vida del catalizador y producir hidrocarburos en el bio-cruado de hasta 94.83 % en peso.	[80]

De acuerdo con la información de la tabla 2.3, se observa que la mayoría de los trabajos antes mencionados operaron con temperaturas de reacción que oscilan entre los 350 °C hasta los 800 °C, lo que podría resultar en un alto consumo energético a escala industrial.

Los productos obtenidos fueron hidrocarburos aromáticos y oxígenos como lo son los fenoles, cetonas y ácidos orgánicos, por lo que es indispensable el requerimiento de una segunda unidad de hidropesamiento tal como se mencionó al inicio de esta subsección.

### 2.3.3 Licuefacción hidrotermal

En los últimos años, la investigación acerca del uso de la biomasa para la producción de combustibles líquidos se ha incrementado considerablemente, estos estudios abarcan desde procesos como el pirólisis, la licuefacción hidrotermal de materiales lignocelulósicos, entre otras. La mayoría de estos estudios están enfocados en el mejoramiento y en el aumento de los rendimientos para la producción de nuevos combustibles [81].

La licuefacción hidrotermal (HTL por sus siglas en inglés “Hydrothermal liquefaction”) es un proceso en el cual la biomasa es convertida en productos químicos de alto valor agregado o energético. En este proceso se involucra el uso de solvente como el agua a temperaturas subcríticas y presiones moderadas de 15-20 MPa (véase figura 2.7) para la producción de productos sólidos (coque), líquidos (bio-crudo) y gases (gas de síntesis). Sin embargo, el rendimiento de los productos gaseosos es relativamente bajo [81], [82].

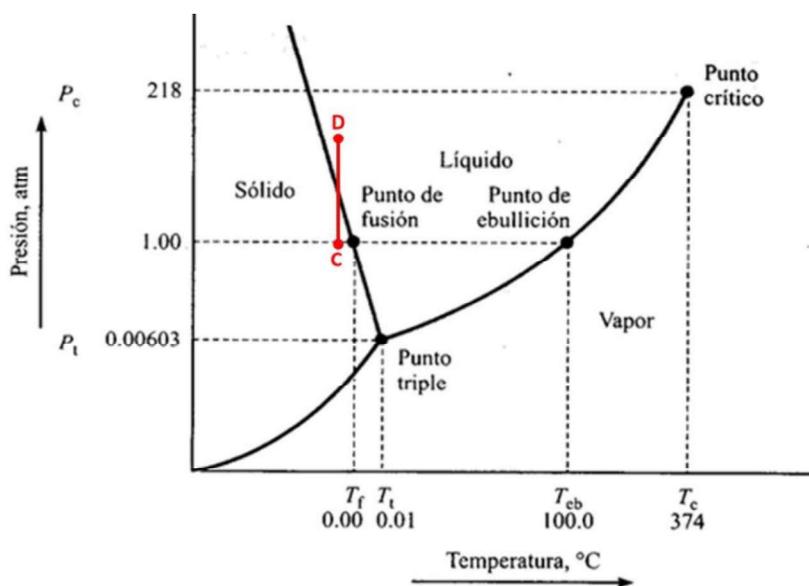


Figura 2.7. Diagrama Presión-Temperatura del agua.

El agua subcrítica se considera como un medio y como un catalizador más que intervienen en el proceso. En estas condiciones, la solubilidad de los compuestos orgánicos hidrófobos aumenta debido a que la constante dieléctrica es menor en comparación con las condiciones ambientales del agua [83].

En el proceso de HTL existen diversos factores relevantes para aumentar la eficiencia y el rendimiento en la conversión de la biomasa en combustibles líquidos. De acuerdo al trabajo comparativo realizado por Javaid y colaboradores en el 2011 [84] se muestra una recopilación de aquellos factores relevantes en el proceso de HTL, los cuales se mencionan a continuación:

- Temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más importantes a considerar en el aumento de los rendimientos de los productos. En general, la temperatura en procesos de HTL tienen dos comportamientos distintos. En primer lugar, las descomposiciones secundarias y las reacciones del gas de Bourdard se activan a altas temperaturas, lo que conduce a la formación de gases. En segundo lugar, la recombinación de reacciones de radicales libres conduce a la formación de carbono, debido a sus altas concentraciones. Estos dos mecanismos se vuelven dominantes a altas temperaturas, lo que reduce la producción de aceite a partir de biomasa. En condiciones hidrotermales, la lignina y la celulosa se fragmentan rápidamente a temperaturas mayores a los 250 °C. Por lo tanto, se puede suponer que a 300 – 350 °C sería un rango de temperatura efectivo para la descomposición de la biomasa tanto en condiciones subcríticas como supercríticas.

- Velocidad de Calentamiento

La velocidad de calentamiento es esencial para la fragmentación de la biomasa e inhibición de la formación de coque como producto secundario. Se han observado para velocidades de calentamiento de 5 - 140 °C/min un aumento en el rendimiento de aceites líquidos del 63% al 76 %. Por otra parte, a velocidades de calentamiento bajas se ha observado la formación de residuos de carbono.

- Presión

La presión se considera como otro parámetro importante en la degradación de la biomasa a través del proceso de HTL. La presión mantiene sistemas monofásicos en licuefacciones subcríticas. Un sistema monofásico es importante en este tipo de procesos debido al menor suministro de energía necesario para el cambio de fases de los disolventes. Un sistema bifásico requiere mayor cantidad de energía para mantener la temperatura de operación. Se ha demostrado que un aumento en la presión aumenta ligeramente los rendimientos en la producción de combustibles líquidos, sin embargo, en procesos catalíticos hay una disminución en la producción de combustibles atribuido al bloqueo de los sitios activos del catalizador por la alta densidad del disolvente.

- Densidad del solvente

La relación másica de biomasa-agua se considera como un parámetro clave. Una gran cantidad de agua es adecuada para la producción de combustibles líquidos, debido a una mejor extracción a través del empleo de un solvente más denso. Esto sugiere que los solventes mejoran la solubilidad y la fragmentación de los componentes de la biomasa.

- Gas reductor o donador de H<sub>2</sub>

La principal función del gas reductor o del gas donador de hidrógeno es estabilizar los fragmentos producidos por la HTL. Estos gases deben evitar la condensación, ciclación o la re-polimeración de radicales libres, así como prevenir la formación de coque. De acuerdo con diversas investigaciones, el hidrógeno es considerado como el mejor estabilizador de especies fragmentadas, sin embargo, su uso suele ser muy costoso. Algunas alternativas como el gas de síntesis, corrientes de argón y nitrógeno han demostrado ser útiles para estabilizar los radicales libres formados.

En la tabla 2.4 se muestran algunos trabajos relacionados con la producción de bio-crudo a través del proceso de licuefacción hidrotermal de diferentes tipos de biomasa.

**Tabla 2.4.** Estudios relacionados con la producción de bio-cruo a través del proceso de HTL.

Biomasa	Condiciones de Operación	Tipo de reactor	Resumen	Ref.
Algas G. sulfuraria	T = 310 – 350 °C P = 1.38 MPa Solvente = etanol, isopropanol y glicerol Gas = N <sub>2</sub>	Reactor Batch	En este estudio, se muestra el efecto de algunos co-solventes en el mejoramiento de la conversión de la biomasa (Algas) en la producción de bio-cruo a diferentes temperaturas. Se observó un mejoramiento en la conversión de las algas en bio-cruo. Se concluyó que el etanol y el isopropanol promueven reacciones de esterificación.  Los resultados indican que los aceites producidos en presencia de catalizadores tienen pesos moleculares y distribución muy similares, que son ligeramente mayores que el aceite producido en ausencia de cualquier catalizador, lo que sugiere que la presencia de un catalizador promovió cierta condensación/polimerización de la reacción. Los resultados de TGA muestran que todos los crudos biológicos son similares con respecto a la estabilidad térmica, independientemente de la presencia o el tipo de catalizador. Los catalizadores alcalinos (KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> y colemanita) mostraron el mejor desempeño considerando el rendimiento de aceite y residuo sólido. El rendimiento de bio-cruo con KOH se incrementó a alrededor del 40% en peso, más del doble del rendimiento de la operación sin catalizar (18% en peso). También reduce el rendimiento de residuos sólidos de aprox. 33 a 12% en peso	[85]
Aserrín de madera de abedul	T = 300 °C P = 9 MPa Solvente = agua Gas = N <sub>2</sub> Catalizadores = alcalinos	Reactor Batch		[86]
Semilla de litsea cubeba	T = 250 -350 °C	Reactor Batch	Se estudió el proceso de HTL usando como materia prima Semillas de litsea en un rango de temperatura entre 250 y 350 °C, con cargas de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> de 0 a 10% en peso. El mayor rendimiento de bio-cruo del 56.9 % en peso se logró a 290 °C, 60 min y una carga del reactor de 2.5 g de biomasa. La presencia de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> favoreció la conversión de la materia prima, pero suprimió la producción de bio-cruo.	[87]
Tallo de maíz	T = 180 – 300 °C	Reactor Batch	En este estudio, fueron analizadas algunas variables que afectan el rendimiento de la producción de bio-cruo, estas variables fueron temperatura, relación biomasa/agua y tiempo de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch sin catalizador. La baja temperatura, la alta relación agua/biomasa y el corto tiempo de reacción favorecieron la formación de bio-cruo, pero inhibió la formación de residuos sólidos insolubles en ácido. El aumento de la temperatura y el tiempo de reacción aumentaron los rendimientos de gas y compuestos orgánicos volátiles, mientras que disminuyó el rendimiento de residuo sólido soluble en ácido.	[88]

<p>Granos de café molido</p>	<p>T = 200-300 °C                  P = 0.5 -2 MPa                  Solvente = agua                  Gas = N<sub>2</sub>                  Catalizadores = alcalinos</p>	<p>Reactor                  Batch</p>	<p>En este estudio se analizaron algunas variables de proceso que afectan el rendimiento en la producción de bio-crudo (Temperatura, presión, tiempo de residencia. El mayor rendimiento del bio-crudo (47.3% en peso) se obtuvo en condiciones a 275 °C, tiempo de retención de 10 min y relación de masa de agua/materia prima de 20:1 con una presión inicial de 2.0 MPa. Las mediciones de CG-MS y FT-IR mostraron que los principales compuestos volátiles en el bio-crudo eran ácidos y ésteres alifáticos de cadena larga.</p>	<p>[89]</p>
<p>Madera</p>	<p>T = 260 – 300 °C</p>	<p>Reactor                  Batch</p>	<p>Se determinó que los productos sólidos/líquidos se dividieron en compuestos orgánicos insolubles en etanol, compuestos orgánicos solubles en etanol, aceite insoluble en éter dietílico, aceite soluble en éter dietílico, residuo sólido soluble en ácido y residuo sólido insoluble en ácido. Los resultados mostraron que el pretratamiento alcalino podría mejorar notablemente el rendimiento de bio-crudo de 27.5 % a 48.4 % a 300 °C y fue más útil para suprimir las reacciones de repolimerización para formar residuos sólidos insolubles en ácido en comparación con el ciprés no pretratado. La temperatura óptima de licuefacción de ciprés pretratado en agua comprimida caliente para compuestos orgánicos solubles en etanol y aceite soluble en éter dietílico se elevó de 280 a 300 °C. El pretratamiento alcalino mejoró la temperatura de descomposición de la celulosa.</p>	<p>[90]</p>
<p>Mezclas de biomasa lignocelulósica*</p>	<p>T = 400 °C                  t = 15 min                  P = 30-32 MPa                  Catalizador = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></p>	<p>Reactor                  Batch</p>	<p>Estudiaron la co-licuefacción hidrotérmica con diferentes tipos de biomasa lignocelulósica en condiciones de agua supercrítica a 400 °C con un catalizador de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Concluyeron que el rendimiento de bio-crudo y de gases, depende de la composición química de los diferentes tipos de biomasa, se observa que el catalizador K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produce una mayor cantidad de productos gaseosos, sin embargo, la producción de residuos sólidos es considerable. Los principales productos obtenidos son derivados fenólicos, cetonas y aldehídos.</p>	<p>[91]</p>

\*Paja de Trigo, Eucalipto, Madera de pino, y mezclas de biomasa.

T = Temperatura

P = Presión

**Nota:** En algunos estudios no se especifica la presión de trabajo, sin embargo, al tratarse de reactores cerrados la presión de trabajo del proceso corresponde a la presión de saturación a la cual corresponde la temperatura de acuerdo con las tablas de vapor.

De acuerdo con los resultados que se muestran en los trabajos presentados en la tabla 2.4, se puede observar que los procesos de licuefacción hidrotermal operan en rangos de temperatura que van desde los 180 °C hasta 350 °C, con presiones iniciales de 0.5 a 9 MPa; en algunos casos de estudio se usó el nitrógeno como medio reductor en la producción de moléculas de menor peso molecular; sin embargo, se observa una mayor tendencia hacia la producción de compuestos oxigenados. En cambio, con el uso de hidrógeno como gas reductor, existe una mayor selectividad en la formación de hidrocarburos saturados.

Por otra parte, en este tipo de procesos de HTL se puede incluir algún catalizador, el cual promueva reacciones de hidrotatamiento como la HDO del bio-crudo. De esta forma, teóricamente se podría eliminar algún proceso secundario para el tratamiento de bio-crudo.

Los metales de transición son elementos que forman compuestos que se caracterizan por tener una actividad catalítica similar a la de los nobles. Estos compuestos formados por metales de transición tienen la capacidad de remover el oxígeno de compuestos orgánicos oxigenados y al mismo tiempo hidrogenarlos para la formación de hidrocarburos saturados [92], [93]. Los compuestos de transición con un comportamiento catalítico similar al de los metales nobles son los carburos, nitruros, fosfuros y los sulfuros.

#### 2.4 Carburos y nitruros de metales de transición

Los compuestos de carburos y nitruros están constituidos básicamente por átomos de carbono o nitrógeno y metal, estos pueden ser metaloides y algunos no metales ( $M_xS_y$ ; S = C, N). Estos compuestos están clasificados en tres grupos diferentes de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas [94], [95]:

- a) *Iónicos*: están formados principalmente por elementos del grupo IA y IIA. Estos compuestos se caracterizan por ser inestables a bajas temperaturas y se descomponen fácilmente en medios acuosos.
- b) *Intersticiales*: Están formados por metales de transición. Estos compuestos tienen propiedades similares a la de los materiales cerámicos y a la de los metales nobles, refiriendo particularmente en sus propiedades catalíticas.

c) *Covalentes*: Están formados principalmente por boro y silicio.

Los carburos y nitruros intersticiales son compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores para los procesos de hidrogenación, esto se atribuye a sus propiedades similares con los metales nobles.

#### 2.4.1 Propiedades de los carburos y nitruros intersticiales

Las propiedades de estos compuestos son atribuidas a la estructura electrónica distintiva de estos compuestos, así como por su estructura cristalina [94] las cuales son inducidas por el efecto del ligando presente en el carbono. La presencia de carbono limita la exposición de los sitios metálicos en la superficie del compuesto, la cual es atribuida por un efecto de ensamblaje [32]. Se ha reportado, que el carbono que se inserta en la red metal-metal provoca un estiramiento más grande en comparación con la matriz metálica. Este estiramiento resulta en la contracción de la banda  $d$  en los átomos de los metales de transición, lo que podría resultar en el aumento de la densidad de estados de la banda  $d$ , e incluso cerca del nivel de Fermi.

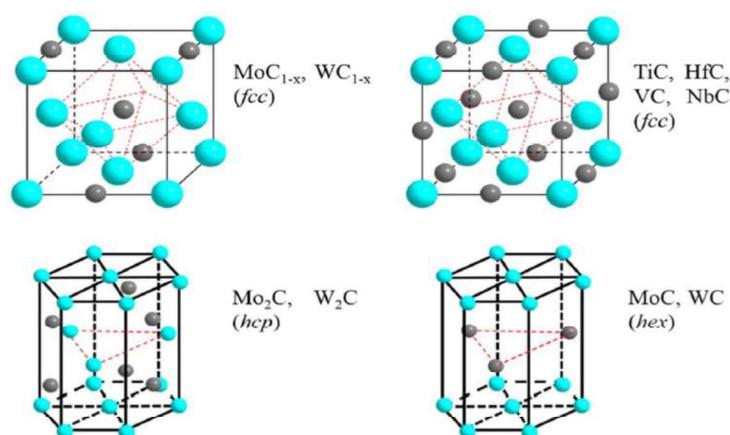
Por otro lado, las órbitas de carbono  $sp^2$  se hibridarán con las órbitas de Mo cuando se forma el carburo de molibdeno, y forman una nueva órbita de los átomos de metales de transición (reordenamiento con las órbitas de carbono  $sp^2$ ), los cuales se ampliarán y provocarán que la distribución energética sea más amplia de lo teórico [32], [33]. En la tabla 2.5 se muestra la comparación entre las distancias que hay en la matriz metal y metal-X (donde X representa al carbono, nitrógeno y fósforo).

**Tabla 2.5.** Parámetros optimizados para la superficie libre usando DFT [32]

	$d(\text{Mo}_{\text{surf}}-\text{Mo}_{\text{surf}})$	$d(\text{Mo}_{\text{surf}}-\text{X}_{\text{sub}})$	$q(\text{Mo}_{\text{surf}})$	$q(\text{X}_{\text{sub}})$
	(Å)	(Å)	(e)	(e)
$\gamma$ -MoC (001)	3.046	2.118	0.558	-1.079
$\delta$ -MoN (001)	2.875	2.132	0.438	-0.910
MoP (001)	3.235	2.379	0.045	-0.077
Mo (001)	3.165	2.646	0.040	-0.051

La carga del fósforo en la sub-superficie del MoP (001) es de  $-0.077e$ , mientras que la del carbón y la del nitrógeno en la sub-superficie en el MoC (001) y MoN (001) son cargas negativas por  $-1.079 e$  y  $-0.910 e$ . Esto se atribuye a que elementos del grupo 3p (en el caso del fósforo) no son tan fuertes como los elementos del grupo 2p (en el caso del carbón y el nitrógeno) para aceptar electrones. Por lo tanto, los enlaces en el MoP son menos iónicos que el MoC, MoN [32].

En los carburos intersticiales, el enrejado metálico contiene tres estructuras cristalinas diferentes (véase figura 2.8): cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal centrada en el cuerpo (hcp) y hexagonal simple (hex). En estas estructuras, los átomos de carbono están localizados en los espacios vacíos que se encuentran entre los átomos meta-metal (espacio intersticial).



**Figura 2.8.** Estructuras cristalinas de los carburos intersticiales (grupos IV-VI) [94].

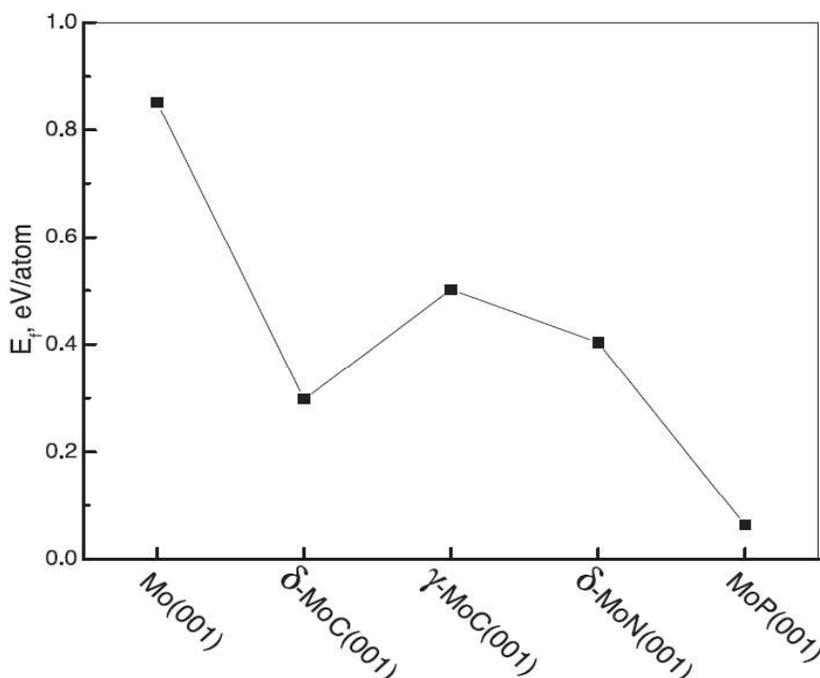
Con respecto a la unión entre el metal y el carbono presente en el carburo tiene tres enlaces distintos: enlace metálico (se encuentra en las uniones metal-metal), enlace covalente (formado en la unión entre metal-carbono) y enlace iónico (este enlace es el responsable de la transferencia de la carga electrónica entre metal y carbono) [33], [94].

Otro parámetro importante para considerar es la estabilidad catalítica de la superficie. Esta estabilidad superficial se describe usando la energía de formación  $E_f$ , la cual se expresa de acuerdo con la ecuación 1.

$$E_f = E[MoX(001)] - E(Mo) - E(X) \quad (Ec. 1)$$

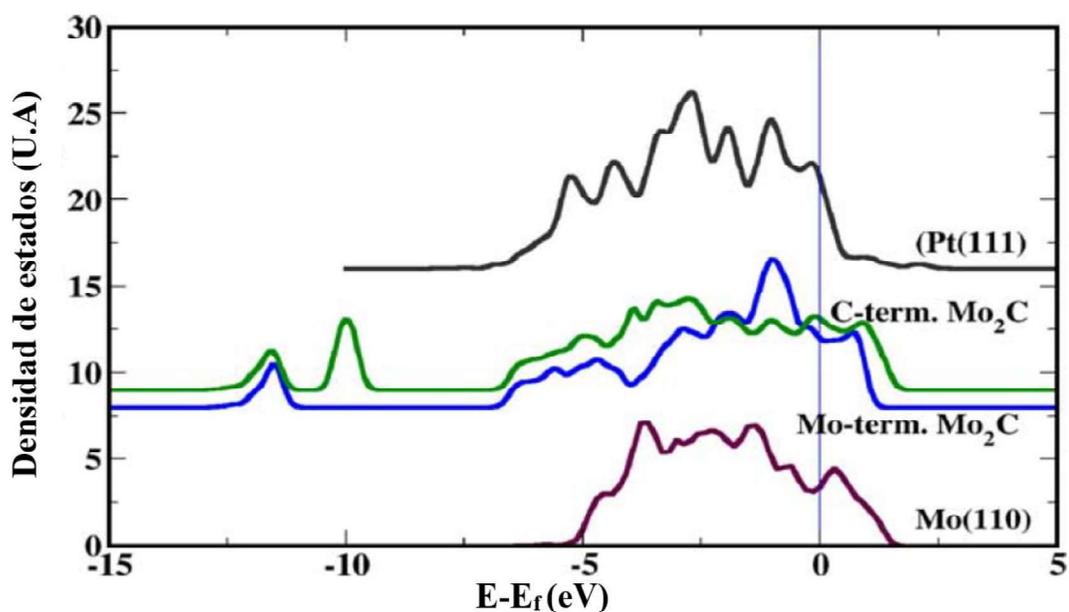
Los valores pequeños de la energía de formación mostrados para el Mo(001),  $\delta$ -MoC (001),  $\gamma$ -MoC (001),  $\delta$ -MoN (001) y MoP (001), presentados en la figura 2.9 corresponden a

una alta estabilidad relativa. En esta figura se muestra que la superficie de Mo (001) se convierten en especies energéticamente estables cuando forman carburos, nitruros y fosfuros. Las superficies más estables son aquellas que tienen menor cantidad de energía. En la figura 2.9 se puede concluir que las especies con superficies más estables son  $\delta$ -MoC (001) y MoP (001).



**Figura 2.9.** Comparación de las energías de formación del Mo (001).  $E_f$  se normaliza por el número de átomos de Mo y X (C, N o P) [32].

John R. Kitchin y colaboradores [35] reportaron que, en la formación del carburo de molibdeno, la banda  $d$  del molibdeno en la superficie es más amplia que Mo (110) (figura 2.10). Sobre la base de este resultado, encontraron que varias características nuevas de unión se muestran en la banda  $d$  de molibdeno, y esta nueva banda  $d$  es similar a la banda  $d$  de Pt. De acuerdo con la teoría de la banda, la banda  $d$  es muy importante para que el reactante se adsorba y active. Por lo tanto, la superficie del carburo de molibdeno puro tiene propiedades electrónicas de superficie similares a las del metal Pt, lo que indica que el carburo de molibdeno puede tener aplicaciones como una opción para reemplazar el uso de los catalizadores de Pt.



**Figura 2.10.** Comparación de la banda  $d$  en las superficies Pt (111),  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  y Mo (110) [35].

#### 2.4.2 Síntesis de carburos intersticiales

Las fuentes naturales de carburos de metales de transición son extremadamente raras en la Tierra, por lo que su obtención de fuentes naturales es imposible. En el caso de los carburos de molibdeno y de tungsteno no es posible obtenerlos de forma natural; en consecuencia, es necesario obtenerlos de manera sintética. La síntesis de estos compuestos se puede llevar a través de tres rutas distintas: sólido-gas, sólido-líquido y sólido-sólido [94], [95].

- Síntesis de carburos de metales de transición vía reacción en fase sólido-gas

Este proceso se considera como el método predominante [96]. En general, la sal metálica es cargada sobre soportes que se carbonizaron en un flujo de CO, hidrocarburos ligeros como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  y algunos compuestos aromáticos con o sin hidrógeno alimentado [96]. En la década de los 80's, el grupo de Bourdard informó sobre el método para la síntesis de estos materiales, nombrándolo método de Temperatura de Reducción Programada (TPR). El proceso consiste en cargar la sal precursora en un soporte e impregnarla por el método de humedad incipiente. Posteriormente el material es secado y calcinado usando una mezcla de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  al 20% [96].

- Síntesis de carburos de metales de transición vía reacción en fase sólido-líquido

En este método para la obtención de carburos, se sustituye el uso de hidrocarburos ligeros en fase gaseosa, por el uso de fuentes de carbono en estado sólido. Giordano y Antonietti y colaboradores desarrollaron el primer método de síntesis de carburo de molibdeno usando urea como fuente carbono y  $\text{MoCl}_5$  como fuente de molibdeno. A este método se le conoce como “urea glass”. A través de este proceso de síntesis se obtienen tamaños de partícula de 15 a 30 nm, y áreas superficiales de  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  [94].

- Síntesis de carburos de metales de transición vía reacción en fase sólido-sólido

Recientes investigaciones han usado el carbono contenido en compuestos sólidos como el carbón activado, nanotubos de carbono o compuestos orgánicos como fuente de carbono para la obtención de carburos. En el 2011 Han J. y colaboradores [97] reportaron la síntesis de carburo de molibdeno nanoestructurado soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple. Este compuesto se puede sintetizar a través de la reducción carbotérmica del hidrógeno. Por otra parte, en el 2015, Malinee Kaewpanha y colaboradores [98] sintetizaron  $\text{Mo}_2\text{C}$  usando madera de cedro como fuente de carbón, el catalizador de carburo uso esta fuente de carbono como soporte de este. K. Madhav y por G. Vitale en el 2011 [75, 76] reportaron la obtención de carburos de tungsteno y de molibdeno usando sacarosa como fuente de carbono, los materiales obtenidos no son soportados.

En la tabla 2.6 se muestran algunos métodos para la síntesis de carburos de tungsteno y de molibdeno.

De acuerdo los trabajos mencionados, se puede observar la obtención de compuestos estables con propiedades similares a la de los materiales cerámicos. Se observa que la temperatura óptima para la obtención de carburo de molibdeno ese de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la del carburo de tungsteno es de  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla 2.6.** Diferentes rutas de síntesis de carburos de transición.

Carburo	Fuente de carbono	Precursor Metálico	Ruta de síntesis	Condiciones de operación	Ref.
W	Sacarosa	$H_2WO_4$	S-S	T = 850- 1050 °C W/C= 1:10 * t = 8 h	[99]
W	Co-polimero tri-bloque [POE-POPP-POE]**	$(NH_4)_{10}[H_2 W_{12}O_{42}] \cdot xH_2O$	S-S	T = 900 °C t = 3 horas	[101]
W	Recinol	$(NH_4)_{10}[H_2 W_{12}O_{42}] \cdot xH_2O$	S-S	T = 1000 °C t = 2 h	[102]
Mo	Sacarosa	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	S-S	T = 700 a 900 °C C/Mo = 1 a 6.3*** t = 2 h	[103]
Mo	Triton x-100 Anilina Pirrol	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	S-L	T = 650 a 950 °C t = 3 h	[104]

\*Relación másica.

\*\*POE-POPP-POE: polióxido de etileno-polióxido de polipropileno-polióxido de etileno.

\*\*\*Relación molar.

S-S: Síntesis vía sólido-sólido.

S-L: Síntesis vía sólido-líquido.

### 2.4.3 Mecanismo de formación de los carburos intersticiales

- Formación de carburo de molibdeno

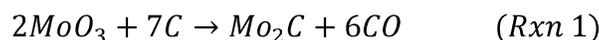
En la figura 2.11 se muestra un esquema de la formación del carburo de molibdeno a través de la conversión del  $MoO_3$  de acuerdo con S. Khabbaz y colaboradores [105].

Satyajeet Chaudhury y colaboradores [106] describieron el mecanismo de formación de  $Mo_2C$  en etapas. En la primera etapa, el  $MoO_3$  reacciona con el grafito proveniente de la fuente de carbono formando una delgada capa de  $MoO_2$  en la superficie de las partículas reactivas.

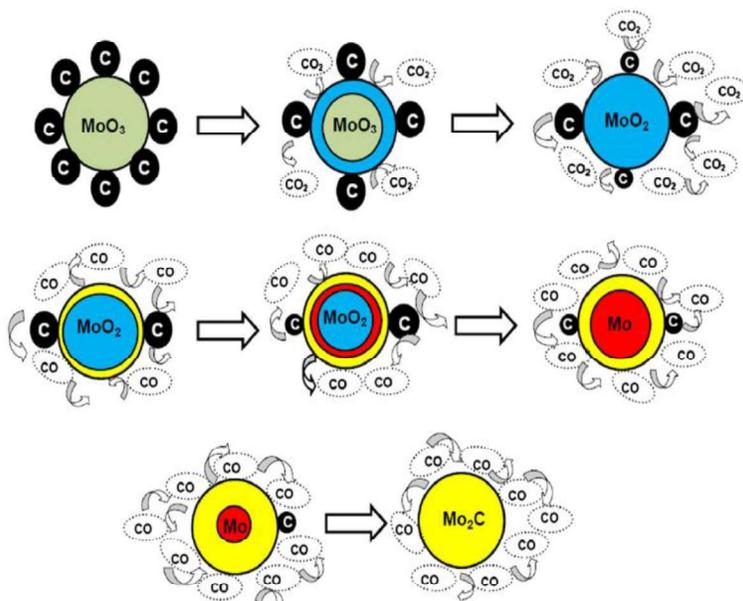
Los iones libres de oxígeno se difunden desde la interfaz de  $MoO_3$ - $MoO_2$  hacia la interfaz de grafito y reacción con el carbono libre. Esta reacción continúa hasta que el  $MoO_2$  reemplaza completamente al  $MoO_3$ . En la siguiente etapa, el  $MoO_2$  y el grafito reaccionan

de manera similar a los reactivos anteriores. Nuevamente se produce una nucleación abrupta de Mo<sub>2</sub>C en la superficie de los reactantes, formando una capa continua de Mo<sub>2</sub>C entre MoO<sub>2</sub> y el grafito, pero a diferencia de la etapa anterior, el Mo<sub>2</sub>C no reemplazara directamente al MoO<sub>2</sub>. Este retraso se atribuye a la formación de molibdeno metálico como fase intermedia. En esta etapa no hay presencia de iones oxígeno libre en la partícula; el exceso de grafito se difunde desde la superficie de la partícula hacia el núcleo. Esto ocurre a altas temperaturas de reacción. Finalmente, en esta etapa el molibdeno se combina con el grafito y da como resultado la formación de Mo<sub>2</sub>C.

La reacción típica para la obtención de Mo<sub>2</sub>C a partir del MoO<sub>3</sub> se muestra ilustrada en la reacción 1 [105].



Esta reacción se lleva a cabo como consecuencia de las siguientes tres etapas consecutivas (reacción 2-4) [105]:

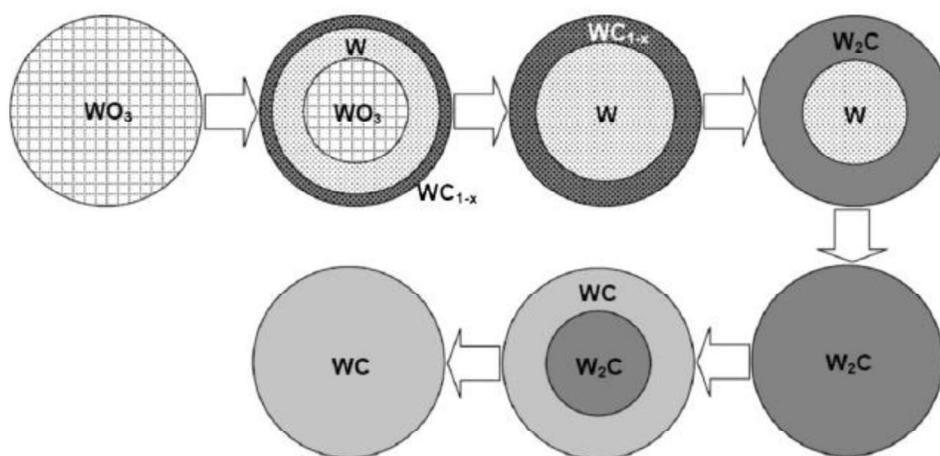


**Figura 2.11.** Mecanismo de formación de Mo<sub>2</sub>C a partir de la reducción carbotérmica del MoO<sub>3</sub> [105].

- Formación de carburo de tungsteno

En la figura 2.12 se muestra el esquema de acuerdo con K. Madhav y colaboradores [99] para la obtención de carburo de tungsteno por medio de la formación de varias fases W-C durante el tratamiento térmico del  $WO_3$ . Se puede observar que el mecanismo de formación de WC es similar al mecanismo de formación del  $Mo_2C$ .

La formación de la fase WC requiere un nivel de C de aproximadamente de 6.13 % en peso [99]. Esta concentración de carbono se logra después de un periodo de retención, dependiendo de la temperatura. Por lo tanto, la menor concentración de C en la capa superficial de la reducción de W durante la etapa inicial del tratamiento térmico es responsable de la presencia de  $W_2C$  o  $WC_{1-x}$ . Cabe señalar que el nivel de equilibrio de C para las fases  $W_2C$  y  $WC_{1-x}$  es de aproximadamente 3 y 3,7% en peso, respectivamente, como se observa en el diagrama estándar de W-C fase. A pesar de estar en un spin ligeramente más alto en  $WC_{1-x}$ , su formación en las primeras etapas a 850 °C es posiblemente causada por la acumulación de C en la capa superficial debido a la difusión superficial relativamente rápida en el W nanoestructurado reducido en comparación con la difusividad en masa a una temperatura tan baja. La formación de la fase  $WC_{1-x}$  no se observa a mayor temperatura o mayor tiempo de retención posiblemente debido a una mayor difusividad en el volumen a mayor temperatura, lo que disminuye cualquier posibilidad de acumulación de carbono en la capa superficial.



**Figura 2.12.** Esquema de la reducción carbotérmica de  $WO_3$  [99].

#### 2.4.4 Síntesis de nitruros ternarios de Ni-Mo

En las últimas décadas, se ha puesto ciertos intereses en los nitruros ternarios, debido a su estructura y a sus propiedades inusuales. Hasta el año de 1998, el estudio de las propiedades y de las aplicaciones de estos materiales no habían sido estudiadas ampliamente debido a la falta de procedimientos para la síntesis de estos compuestos [107].

Casi todos los compuestos ternarios conocidos que contienen elementos de metales de transición y nitrógeno pueden dividirse en 4 categorías: (1) *estructuras cúbicas, metálicas de perovskita*, tales como  $\text{Fe}_3\text{NiN}$ ; (2) *cúbica, estructuras de  $\eta$ -carburos*, como  $\text{Cr}_2\text{Ta}_3\text{N}$ ; (3) *estructuras estratificadas hexagonales o romboédricas*, como  $\text{MnWN}_2$  y  $\text{MnMoN}_2$ ; (4) *estructuras cúbicas en fase  $\pi$ , mejor conocidas como estructuras de  $\beta$ -manganeso*. Este tipo de estructuras se pueden describir a través de la estequiometría  $\text{M}_2\text{T}_3\text{X}$ , donde  $M$  se refiere a un metal de post transición,  $T$  se refiere a los metales de transición, y  $X$  es el carbono o nitrógeno [108].

En años recientes las aplicaciones de estos compuestos han ido creciendo con el desarrollo de nuevos procedimientos de síntesis, y al mejoramiento y desarrollo de nuevas técnicas de caracterización de materiales. Algunas de las aplicaciones de estos materiales se encuentran en la refinación de crudo en procesos de HDS, HDN y HDA e hidrogenación de aromáticos, así mismo; en la síntesis y descomposición del amoníaco [109]–[114].

Actualmente, se conocen 5 tipos de procesamientos diferentes para la obtención de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ : (1) amonólisis de óxidos precursores, (2) descomposición de sales organometálicas complejas en atmósfera inerte (3) reducción de sales inorgánicas que contienen nitrógeno en presencia de una atmósfera reductora de hidrógeno, (4) nitración de precursores metaestables y (5) empleo de agentes quelantes para la obtención de la fase de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  [115].

El primer reporte acerca de este tipo de compuestos fue realizado por Evans y Jack en 1957 [108], en este trabajo se muestra la obtención de una nueva aleación de Ni-Mo-N con una estructura cristalina de  $\beta$ -manganeso.

Los primeros métodos de síntesis de estos materiales fueron por amonólisis de óxidos precursores usando como sales precursoras  $\text{MoCl}_5$  y  $\text{NiCl}_2$ .

En el año de 1998 P. Subramanya H. y colaboradores [107] reportaron la obtención de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  a través de la amonólisis del óxido precursor de  $\text{NiMoO}_4$ , el cual se preparó partiendo de soluciones de las sales precursoras de  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{MoCl}_5$  en acetonitrilo con trietanolamina con una relación estequiométrica de  $\text{Ni}:\text{Mo} = 2:3$ . Posteriormente, por hidrólisis se eliminó el solvente del precursor metalorgánico para obtener un precursor hidróxido metalorgánico. Finalmente, el precursor fue calcinado en una atmósfera de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) durante 4 horas. Como resultado se obtuvo un nitruro intersticial de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  con comportamiento metálico y con estructura cristalina cúbica perteneciente a un grupo espacial  $P4_132$ , además se observa una estructura similar al  $\beta\text{-Mn}$ .

Por otra parte, K. S. Weil y colaboradores en 1999 [108], emplearon una metodología similar para la síntesis del  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ; sin embargo, ellos observaron el efecto de la temperatura en la síntesis de estos nuevos materiales de 550 a 950 °C. Antes de iniciar el proceso de tratamiento térmico, el tubo de cuarzo fue purgado durante 20 min con  $\text{N}_2$ , y posteriormente con amoníaco durante 10 min. Los precursores fueron tratados térmicamente en una atmósfera de amoníaco con un flujo de 120 ml/min utilizando la siguiente secuencia para el tratamiento: (1) rampa de temperatura ambiente a 120 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo a 120 °C durante 1 h; (2) rampa de 120 °C a 250 °C la velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min y se mantuvo a 250 °C durante 4 h; (3) de 250 °C a la temperatura de reacción a 2 °C/min y mantenerla a esta temperatura durante 20 h.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X se observa que a temperaturas inferiores de los 750 °C no hay formación del  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , sin embargo, a esta temperatura hay impurezas de  $\text{MoN}$  y  $\text{MoN}_2$ . Mientras que a 850 °C y 950 °C la fase es completamente pura.

Scott K. y colaboradores en el 2002 [116] sintetizaron  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  a partir de las sales inorgánicas de nitrato de níquel hexahidratado [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. Estas sales fueron disueltas en un medio acuoso, y posteriormente el agua fue evaporada a 500 °C durante 2 horas para la formación de los óxidos precursores. Estos precursores fueron tratados térmicamente usando el método de Temperatura de Reducción Programada (TPR) en flujo de amoníaco. La muestra se

calentó de 120 °C a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, el flujo de amoníaco fue de 30 sccm. Los resultados obtenidos muestran la formación de Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N con estructura cúbica, los tamaños de cristalito obtenidos fueron de 44 nm.

Huamin Wang y colaboradores (2004) y Wei Li y colaboradores (2005) sintetizaron Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N a partir de las sales inorgánicas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. Estos precursores fueron disueltos en una solución al 15% de NH<sub>3</sub>. Posteriormente el solvente fue evaporado a 500 °C durante 5 horas. La conversión de los precursores óxidos se llevó a cabo bajo el método TPR con flujo de amoníaco de (VHSV) 6000 h<sup>-1</sup>. El tratamiento de los precursores se llevó a cabo en 2 etapas: (1) calentamiento rápido de la muestra de temperatura ambiente a 350 °C con un tiempo de calentamiento de 6 °C/min, y (2) calentamiento de 350 °C a 650 °C, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, el tiempo de reacción fue de 2 horas una vez alcanzada la temperatura de 650 °C.

De acuerdo con los resultados obtenidos se muestra la formación del Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N con estructura cristalina cúbica, con área superficial de 10.61 m<sup>2</sup>/g y una composición elemental de Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3.09</sub>N<sub>0.94</sub>. En ambos casos, estos materiales fueron aplicados en la hidrogenación de aromáticos. Los catalizadores fueron soportados en MCM41 y en zeolitas respectivamente.

Sandra Chouzier y colaboradores en el 2006 [117] obtuvo Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N, la síntesis de este material partió de las sales precursoras de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y de la hexametilentetramina (HMTA) [N<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]. Los nitruros ternarios de NiMo se obtuvieron por la descomposición del HMTA en un reactor de cuarzo a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno durante 2 horas. Se empleó una relación molar Ni/Mo de 0.47 y C/(Ni+Mo) de 2.2. Los resultados obtenidos por DRX muestran la presencia de nitruro ternario, así como la presencia de algunas impurezas como el MoN y MoO<sub>2</sub>.

En el 2008 Zhi-Qiang Wang y colaboradores [111] emplearon una nueva forma para la síntesis de Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N a partir de la reducción de sales inorgánicas que contienen nitrógeno en presencia de una atmósfera reductora de hidrógeno. Se empleó acetato de níquel [Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O con una relación molar Ni:Mo de 2:3, las sales precursoras fueron disueltas en una solución al 15% de NH<sub>3</sub>. Posterior al proceso de secado a 80 °C durante 3 horas, la muestra fue tratada térmicamente en reactor de cuarzo con flujo

de H<sub>2</sub> de 20 ml/min. el incremento de la temperatura fue de 5 °C/min (o 10 °C/min) hasta alcanzar una temperatura de 600 °C. La duración del proceso fue de 2 horas después de haber alcanzado esta temperatura. Los resultados muestran la obtención de estructura cristalina de Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N. Este material fue probado en los procesos de HDN y en la hidrogenación del tolueno.

En el 2014 N. Bion y colaboradores [118] obtuvieron Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N por nitruración in-situ del precursor NiMoO<sub>4</sub> con una mezcla de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. El precursor fue preparado a través de las sales precursoras de Ni(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. La calcinación del óxido precursor se llevó en un reactor de cuarzo a 700 °C con un flujo de 60 ml/min de la mezcla N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> con una concentración de N<sub>2</sub> del 33.33%, el tiempo de reacción fue de 2 horas. Los resultados muestran la formación del Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N con estructura cristalina cúbica y un área superficial de 9.4 m<sup>2</sup>/g. En este caso el material fue utilizado en la síntesis de amoníaco.

## 3 Metodología

La metodología planteada durante el desarrollo de este trabajo se dividió en dos etapas: Etapa 1: *Síntesis y caracterización de la serie de catalizadores de NiMo y NiW*. Etapa 2: *Evaluación de la actividad catalítica de cada una de la serie de catalizadores de NiMo y NiW*.

### 3.1 Síntesis y Caracterización de la serie de catalizadores de NiMo y NiW

#### 3.1.1 Síntesis de la serie de catalizadores de NiMo

En la síntesis de estos catalizadores se propuso una metodología en dos etapas claves: formación del óxido precursor y el tratamiento térmico de los precursores en una atmósfera de  $H_2$ .

Se utilizaron como fuente de Ni, Mo y C,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $(NH_4)Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  y  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , respectivamente. Para la formación del precursor se utilizó un reactor autoclave con un recubrimiento interno de teflón. Las cargas de níquel en el material fueron de 0 al 20% en peso con una relación molar  $C/Mo = 2$ .

Las sales precursoras y la fuente de carbono fueron disueltas en 50 ml de agua destilada con agitación mecánica constante durante 15 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución con sales precursoras fue colocada en un baño sonificado

durante 3 horas. Al finalizar, la solución fue introducida en un reactor autoclave, el cual se mantuvo a 190°C durante 24 horas, la presión de saturación del agua con esa temperatura de operación fue de 1.56 MPa.

Para la obtención de los compuestos de Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N-Mo<sub>2</sub>C, los precursores fueron sometidos a un tratamiento térmico en un reactor tubular continuo de cuarzo, bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>, utilizando el método TPR. En este proceso se emplearon dos ciclos de calentamiento. El primer ciclo consiste en precalentar la muestra a 450 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El segundo ciclo consistió en elevar la temperatura del reactor de 450 °C a 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. El tiempo del procesamiento fue de 2 horas con un flujo de hidrógeno de 2 l/h en los dos ciclos.

En la tabla 3.1 se muestran algunas consideraciones tomadas en la síntesis de estos catalizadores.

**Tabla 3.1.** Condiciones de síntesis de la serie de catalizadores NiMo.

<b>ID</b>	<b>Contenido de Ni (% en peso)</b>	<b>Relación C/Mo*</b>
NiMo-0	0	2
NiMo-5	5	2
NiMo-10	10	2
NiMo-15	15	2
NiMo-20	20	2

\* La relación C/Mo se considera molar.

### 3.1.2 Síntesis de la serie de catalizadores de NiW

La síntesis de estos catalizadores se llevó a cabo bajo la metodología de TPR en una atmósfera reductora de H<sub>2</sub>. La preparación de los precursores de estos materiales se llevó a través un reactor autoclave.

Las sales precursoras para la síntesis de estos catalizadores fueron el [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)·xH<sub>2</sub>O], Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, la relación C/W fue 8.6.

Las sales precursoras y la sacarosa fueron disueltas en 50 ml de agua destilada con agitación mecánica constante durante 15 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución con sales precursoras fue colocada en un baño sonicador durante 3 horas. Al

finalizar, la solución fue adicionada a un reactor autoclave, el cual se mantuvo a 190°C durante 24 horas, la presión de saturación del agua con esa temperatura de operación es de 1.56 MPa.

Los complejos  $\text{NiWO}_4\text{-C}_w\text{N}_z$  se sometieron a un proceso de reducción el cual consiste en reducir los precursores bajo una atmósfera reductora de hidrógeno puro a través del proceso de temperatura de reducción programada. La temperatura de operación fue de 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 450 °C, permaneciendo en esa temperatura por 30 min (primer ciclo). Posteriormente, la temperatura será incrementada con una velocidad de calentamiento 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 800 °C, permaneciendo a esa temperatura durante 4 horas. En la tabla 3.2 se muestran algunas consideraciones en la síntesis de estos catalizadores.

**Tabla 3.2.** Identificación de los catalizadores correspondientes a la serie NiW.

<b>ID</b>	<b>Contenido de Ni (% en peso)</b>	<b>Relación C/W**</b>
NiW-0	0	8.6
NiW-5	5	8.6
NiW-10	10	8.6
NiW-15	15	8.6
NiW-20	20	8.6

\*\* La relación C/W se considera molar.

### 3.1.3 Caracterización de la serie de catalizadores de NiMo y NiW

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo permitieron identificar las propiedades químicas, texturales y cristalográficas de los catalizadores empleados en la obtención del bio-crudo. Estas propiedades que se estudiaron permitieron dar una posible explicación en la formación de productos generados en la licuefacción hidrotermal de la biomasa lignocelulósica.

En la tabla 3.3 se muestran las técnicas de caracterización utilizadas para la determinación de las propiedades del catalizador.

**Tabla 3.3.** Técnicas de caracterización.

Técnicas de caracterización	Siglas en inglés	Aplicación
Difracción de Rayos X	DRC	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinar estructuras cristalinas</li> <li>• Determinación de Tamaños de cristalito</li> </ul>
Microscopia Electrónica de barrido – Espectroscopía de energía dispersiva	MEB-EDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinación de Morfología de las partículas</li> <li>• Determinación de la distribución de tamaños de partícula                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Análisis químico elemental</li> </ul> </li> </ul>
Dispersión Dinámica de Luz	DLS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Determinar la distribución de tamaños de partícula</li> </ul>

- Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (DRX) cubrió un rango de análisis de 15 a 80° ángulo 2θ con tamaño de paso de 0.02 y tiempo de cada paso 3 segundos.

Para la obtención más precisa de información acerca de las estructuras cristalinas presentes en las muestras se realizó el refinamiento Rietveld para uno de los patrones experimentales de difracción de cada uno de los catalizadores, usando el software Fullprof; mientras que la identificación de las fases se hizo a través del software X'Pert HighScore Plus, las posiciones atómicas de cada uno de los compuestos identificados se muestran en el anexo A.

Los tamaños de cristalito se calcularon a través del análisis de Williamson-Hall y se compararon con el método de P. Scherrer modificado. Este método considera la ampliación del pico debido a la deformación. La ecuación de Williamson-Hall se convierte en la ecuación de P. Scherrer cuando las deformaciones internas son igual a cero. Los métodos de Williamson-Hall consideran que el tamaño de cristalito y la deformación provocan un aumento en el ancho del pico; por lo tanto, empleando la ecuación de P. Scherrer se obtendrían valores grandes de FWHM ( $\beta_{hkl}$ ), provocando la obtención de valores pequeños del cristalito. En la ecuación 4 se muestra que el ensanchamiento del pico y el ensanchamiento provocado por la deformación son independientes uno del otro:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (Ec. 4)$$

Donde:

- $\beta_{hkl}$  = Representa el ancho del pico en la posición 2θ.
- $\beta_s$  = Corresponde al ancho del pico debido a la deformación.
- $\beta_D$  = Corresponde al ancho del pico de acuerdo con el tamaño del cristalito.

En el primer método de Williamson-Hall (W-H), denominado UDM (por sus siglas en inglés: Uniform deform model), asume que la deformación es uniforme en todas las direcciones cristalográficas, por lo que se considera como un material isotrópico; es decir, este material tiene un comportamiento elástico. El ensanchamiento de los picos inducido por las deformaciones del material derivadas de las imperfecciones se relaciona por medio de la ecuación 5:

$$\varepsilon = \frac{\beta_s}{4 \tan \theta} \quad (Ec. 5)$$

En la ecuación de P. Scherrer (ecuación 6) es notable la dependencia de la expresión  $1/\cos\theta$ , mientras que en el método de W-H no sigue esta dependencia, sino que varía de acuerdo con la  $\tan\theta$ .

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} \quad (Ec. 6)$$

Esta diferencia entre ambos métodos considera una separación de la ampliación de la reflexión cuando la micro-deformación y los tamaños pequeños de cristalito ocurren juntas. Las diferentes dependencias de la posición  $\theta$  en ambos efectos sentaron las bases para la separación del tamaño de cristalito y la ampliación de la tensión en el análisis de W-H. Sustituyendo las ecuaciones 5 y 6 en la ecuación 4 podemos obtener una expresión matemática (ecuación 7) donde se relacionan los efectos mencionados con anterioridad.

La ecuación 8 representa el modelo UDM, esta ecuación básicamente corresponde con la ecuación de una recta por lo que la micro-deformación se puede determinar con la pendiente de la recta, mientras que el tamaño de cristalito se obtiene con la ordena al origen de la recta.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (Ec. 7)$$

Si:

$$\tan \theta = \frac{\text{sen } \theta}{\cos \theta}$$

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \left( \frac{\text{sen } \theta}{\cos \theta} \right)$$

$$(\cos \theta)\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon(\sin \theta)$$

Reacomodando la ecuación:

$$(\cos \theta)\beta_{hkl} = \varepsilon(4\sin \theta) + \frac{k\lambda}{D} \quad (Ec. 8)$$

Donde:

$\lambda$  = Longitud de onda proveniente de la fuente de radiación Cu- $\alpha$

$k$  = Factor de esfericidad (0.9-0.95)

$D$  = Tamaño de cristalito

$\varepsilon$  = Deformación del material

La determinación del tamaño de cristalito a través del método modificado de la ecuación de P. Scherrer parte de la ecuación 6, aplicando la ley de logaritmos, la ecuación 6 se puede reescribir de acuerdo con la ecuación 9:

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (Ec. 6)$$

$$\ln(\beta_D) = \ln\left(\frac{k\lambda}{D\cos\theta}\right)$$

$$\ln(\beta_D) = \ln\left(\frac{k\lambda}{D}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (Ec. 9)$$

Graficando  $\ln(\beta_D)$  contra  $\ln(1/\cos\theta)$ , se puede calcular el tamaño de cristalito por medio de la recta resultante conociendo el valor de la ordenada al origen.

- Distribución de tamaños de partícula

La dispersión del diámetro de partícula se realizó por medio de la técnica de DLS usando un analizador de partículas de la marca Anton Paar modelo Litesizer™ 500. Para esta técnica se preparó la muestra en forma de suspensión con una concentración de 0.1 mg/ml, se utilizó 2-propanol como medio para preparar la suspensión de las partículas de la serie NiMo y NiW, ya que estas partículas no son solubles en este solvente. Para este análisis se necesita conocer la absorbancia y el índice de refracción de las muestras. El índice de refracción se

determinó a través del refractómetro de la marca Anton Paar modelo Abbemat Performance, mientras que la absorbancia se determinó por medio de la ecuación 10.

$$A = -\text{Log}(t) \quad (\text{Ec.10})$$

Donde:

A = absorbancia

t = Transmitancia

### 3.2 Evaluación Catalítica

La evaluación de la serie de catalizadores de NiMo y de NiW se realizará a través del proceso de licuefacción hidrotermal de la biomasa lignocelulósica (desechos de madera pulverizada). Antes del proceso de licuefacción, la biomasa fue tratada por medio de la hidrólisis alcalina, con el objetivo de aumentar los rendimientos del proceso para la obtención del bio-crudo.

El desarrollo de esta sección se realizó en tres etapas (Pretratamiento, Licuefacción hidrotermal del producto pretratado y caracterización de los productos de reacción).

#### 3.2.1 Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica

De acuerdo con la información recopilada en la sección 2.3.1, se seleccionó el proceso de hidrólisis alcalina (Proceso de Kraft) para el pretratamiento de la materia utilizada en este trabajo.

En este caso se empleó una solución alcalina de hidróxido de sodio al 11% en peso para la extracción de los materiales poliméricos contenidos en la biomasa lignocelulósica, se empleó un reactor digestor operado a 175 °C con una presión de 100 psi, el tiempo de pretratamiento fue de 60 minutos, la relación másica biomasa/solución de NaOH al 11% fue de 1g:4.5g.

#### 3.2.2 Licuefacción hidrotermal

A través del proceso de licuefacción hidrotermal, se evaluó las series de catalizadores de NiMo y NiW variando la cantidad de Ni de 0 a 20% en peso en ambas series, para la producción de bio-crudo. Los productos obtenidos del pretratamiento de la biomasa son utilizados como materia prima en el proceso de licuefacción hidrotermal. El reactor utilizado

en este proceso es un reactor tipo Batch de la marca Parr modelo 4535 con un volumen de 1L.

En la tabla 3.4 se muestran las condiciones de operación utilizadas para el proceso HTL.

**Tabla 3.4.** Condiciones de operación para el proceso de hidrogenación.

Parámetro	Valor
Temperatura de reacción	320 °C
Gas reductor	Hidrógeno
Presión inicial de H <sub>2</sub>	600 PSI
Masa del catalizador	2 g
Tiempo de reacción	15 - 60 min
Agitación	200 RPM

### 3.2.3 Caracterización de la biomasa y de los productos obtenidos

La biomasa lignocelulósica fue analizada por medio la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), con el objetivo de conocer los compuestos presentes en la materia prima. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, este análisis se hizo en la zona del infrarrojo medio (4000-450 cm<sup>-1</sup>). Además, se cuantificó el contenido de polisacáridos (Lignina, Celulosa y hemicelulosa) así como las sustancias extraíbles, cenizas y humedad en la biomasa lignocelulósica antes y después del proceso de pretratamiento alcalino (véase tabla 3.5).

**Tabla 3.5** Parámetros analizados en la biomasa lignocelulósica.

	Característica	Estándar
<b>Composición química (Biomasa antes y después de digestión)</b>	Humedad	-----
	Cenizas	ASTM D1102-84
	Extraíbles	ASTM D1105-96
	Lignina	ASTM D1106-96
	Holocelulosa	Browning, B. L. (1967) [119]
	Celulosa	ASTM D1103-60
	Hemicelulosa	Diferencia (Holocelulosa y Lignina)

Los productos obtenidos del pretratamiento y de la licuefacción hidrotermal de la biomasa lignocelulósica fueron analizados por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (H<sup>1</sup>-RMN) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier. Para la técnica de RMN

se empleó un equipo de la marca Bruker modelo Avance III HD 400 MHz. Por otra parte, los productos obtenidos del proceso de HTL fueron separados por de la metodología establecida por Mehmet K. [120] y Laleh Nazari [86] para la separación y cuantificación de las fracciones obtenidas en los productos de la HTL.

#### 3.2.4 Separación del bio-crudo obtenido del proceso de HTL

La recuperación de las fracciones del producto de HTL se hizo a través de la metodología establecida por Mehmet K. y colaboradores en el 2012 [120] y Laleh Nazari y colaboradores en el 2015 [86].

Las fracciones de producto obtenidas a través de la HTL se clasifican en 4 fracciones: gases, compuestos solubles en agua, bio-crudo ligero (LBO), bio-crudo pesado (HBO) y sólidos (coque-asfáltenos).

La muestra de bio-crudo es acidificada con una solución de HCl 1 M hasta alcanzar un pH de entre 2 o 1. Se tomó una alícuota de 20 ml de la porción líquido y se mezcló con éter etílico con una relación 1:1 respectivamente. La solución fue secada usando NaSO<sub>4</sub>, posteriormente, se filtró y el solvente se evaporó a 40°C, los residuos son considerados como LBO. Los residuos sólidos son lavados 300 ml de acetona. Posteriormente, la acetona es evaporada a 60 °C, los compuestos solubles son considerados como HBO. Los compuestos sólidos son consideras como bio-char. La cuantificación de cada una de las fracciones fue calculada a través de la ecuación 17:

$$Y_i = \frac{w_i}{w_B} \times 100 \quad (Ec. 17)$$

Donde:

$w_i$  = peso recuperado de las fracciones LBO, HBO, Bio-sólidos, fase acuosa y biogas.

$w_B$  = peso de la biomasa lignocelulósica seca.

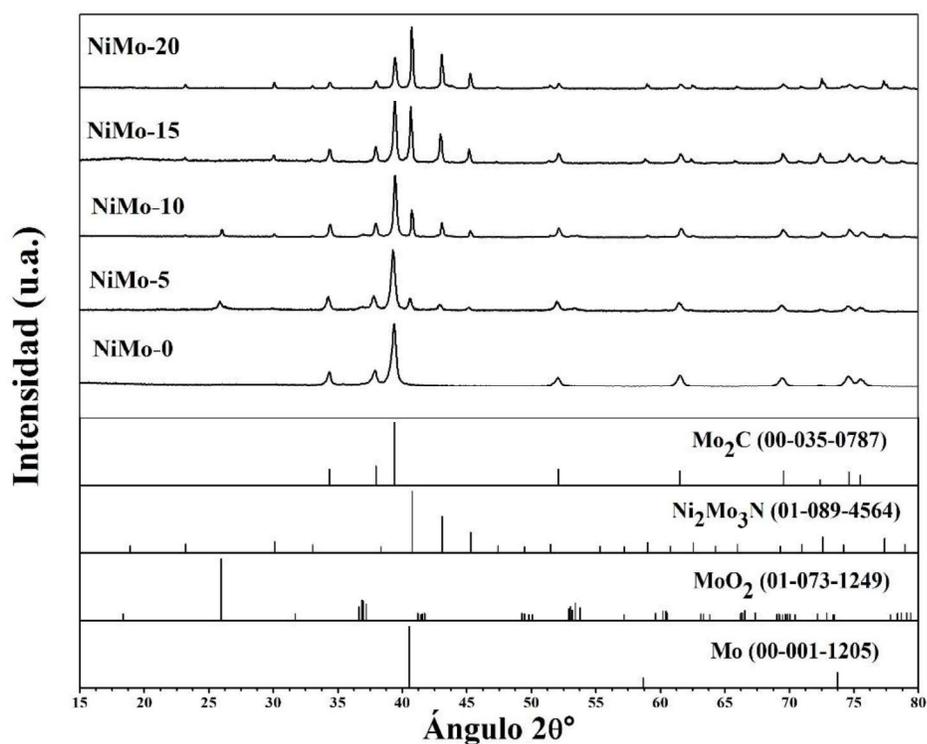
$Y_i$  = rendimiento de las fracciones LBO, HBO, Bio-sólidos, fase acuosa y biogas.

## 4 Análisis y Resultados

### 4.1 Caracterización de la serie de catalizadores NiMo

#### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la figura 4.1. Los patrones experimentales de difracción muestran la presencia de 4 fases distintas, estos compuestos corresponden a  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  (01-089-4564),  $\text{Mo}_2\text{C}$  (00-035-0787),  $\text{Mo}$  (00-001-1205) y  $\text{MoO}_2$  (01-073-1249), los planos de difracción se muestran en el anexo B.



**Figura 4.1.** Patrones de Difracción de Rayos X con diferentes cargas de Ni; a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20.

Se utilizó el refinamiento Rietveld para obtener más información de cada fase cristalina de los catalizadores de la serie NiMo utilizando el software FullProf Suite mediante una función Pseudo-Voigt para modelar los picos de difracción. El ajuste del perfil se realizó hasta la convergencia con un parámetro de ajuste  $\chi^2 < 2$ , y los parámetros residuales del patrón pesado ( $R_{wp}$ ) y del valor esperado ( $R_{exp}$ ) se utilizaron como criterio de ajuste numérico sobre los patrones de difracción.

La Figura 4.2 muestra el perfil DRX refinado de los catalizadores de la serie NiMo. De acuerdo con los parámetros de ajuste mostrados en la tabla 4.1 se logró una buena concurrencia entre los patrones de difracción de rayos X experimentales y calculado.

Por otra parte, los resultados obtenidos del refinamiento de Rietveld para los catalizadores de la serie NiMo se muestran en la tabla 4.2.

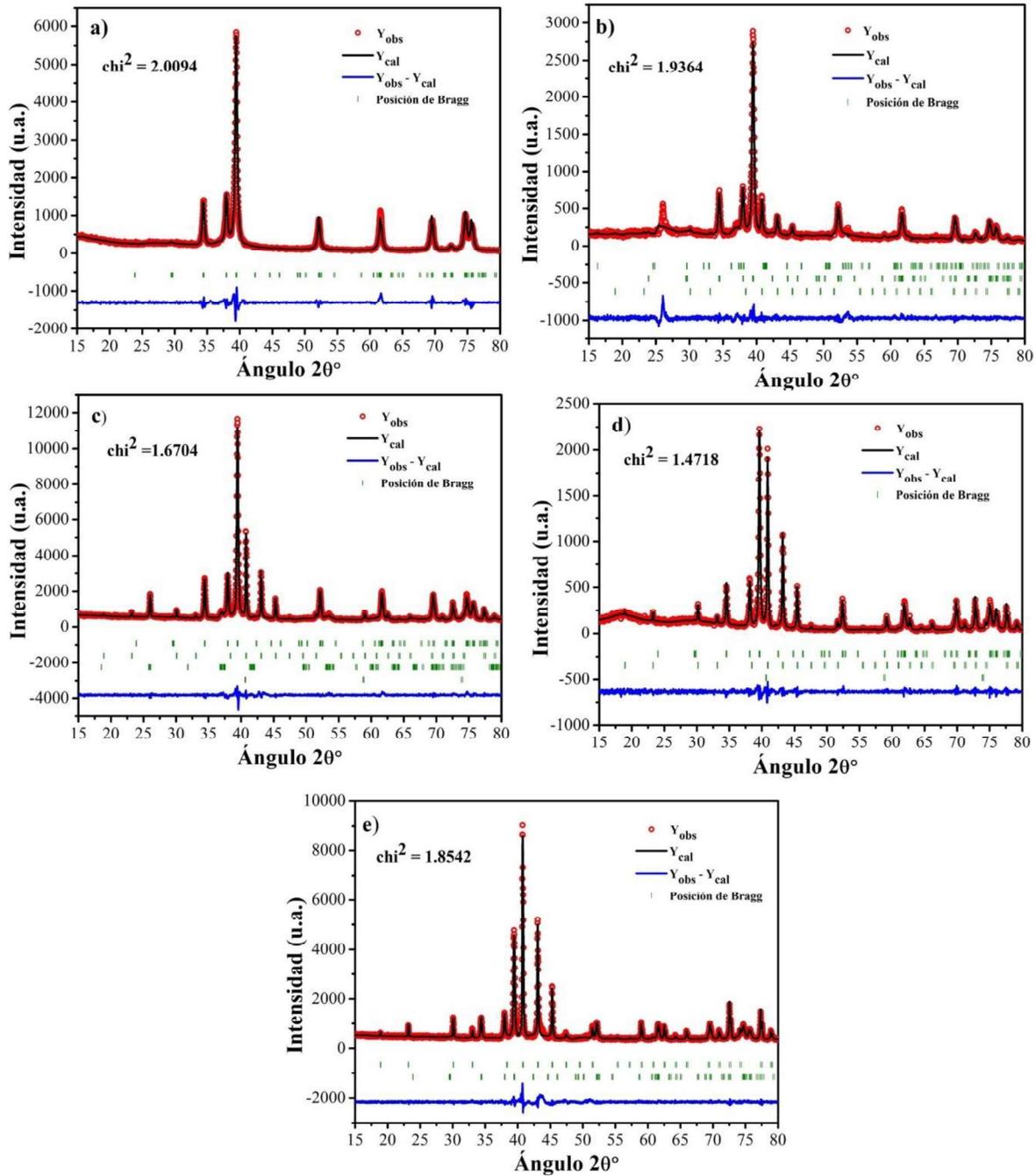
**Tabla 4.1.** Detalles del refinamiento Rietveld de la serie de catalizadores de NiMo.

Parámetro	Muestra				
	NiMo-0	NiMo-5	NiMo-10	NiMo-15	NiMo-20
Rango $2\theta^\circ$	15-80				
No. de pasos ( $^\circ 2\theta$ )	0.02				
Longitud de onda (Å)	1.54056				
$R_{wp}$	14.7	25.1	14.2	17.8	17.4
$R_{exp}$	10.2	18.1	11.0	14.4	12.9
$R_p$	15.8	29.8	16.9	17.7	20.5
$\chi^2$	2.01	1.93	1.67	1.51	1.85
GOF-index	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3

**GOF-index.-** Good of fitting (Bondad de ajuste).

**Tabla 4.2.** Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld de las muestras NiMo.

Muestra	Ni (% Peso)	Fase	Composición (wt. %)	Sistema cristalino	Parámetros de red (Å)		
					a	b	c
NiMo-0	0	Mo <sub>2</sub> C	100	Ortorrónica	4.7420	6.0253	5.2083
NiMo-5	5	Mo <sub>2</sub> C	82.34	Ortorrónica	4.7378	6.0189	5.2032
		Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	17.45	Cúbica	6.3340		
		MoO <sub>2</sub>	0.21	Monoclínica	5.4404	4.7717	5.5709
NiMo-10	10	Mo <sub>2</sub> C	64.12	Ortorrónica	4.7406	6.0231	5.2071
		Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	28.77	Cúbica	6.6377		
		MoO <sub>2</sub>	7.06	Monoclínica	5.5973	4.8655	5.6263
		Mo	0.05	Cúbica	3.1411		
NiMo-15	15	Mo <sub>2</sub> C	48.74	Ortorrónica	4.7181	5.9897	5.1950
		Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	50.14	Cúbica	6.6206		
		Mo	1.12	Cúbica	3.1407		
NiMo-20	20	Mo <sub>2</sub> C	32.31	Ortorrónica	4.7381	6.0275	5.2077
		Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	67.69	Cúbica	6.6391		



**Figura 4.2.** Perfiles de refinamiento Rietveld correspondientes a los patrones experimentales de DRX de las muestras a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20 utilizando el programa FullProf.

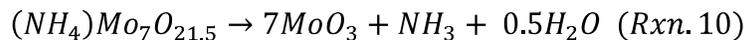
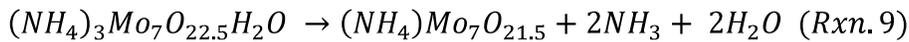
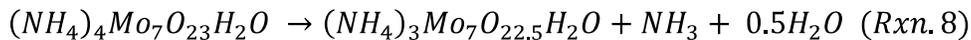
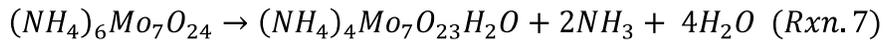
La presencia de las múltiples fases en los materiales con cargas de 5 al 20 % en peso de Ni puede ser explicada a través del mecanismo de síntesis de los materiales. La síntesis de los materiales parte con la descomposición de las sales precursoras. En las reacciones 6 a 19 se muestra la formación del Mo<sub>2</sub>C a partir del (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. El mecanismo para la

descomposición del  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  fue reportado por A. Biedunkiewicz y colaboradores [121]:

En la primera etapa, el heptamolibdato de amonio es deshidratado a 100°C.

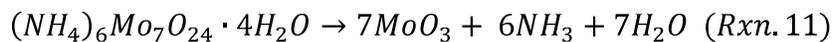


En la siguiente etapa la sal precursora de molibdeno comienza a descomponerse hasta formar el  $MoO_3$ ; esta etapa ocurre a una temperatura entre 200 °C a 450 °C;

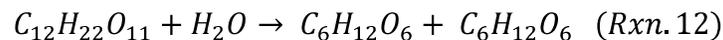


En el caso de este trabajo, la descomposición del heptamolibdato ocurre en un reactor autoclave cerrado a una temperatura de 190 °C durante 24 horas de tratamiento. En este lapso a esta temperatura y presión de saturación se promueve la descomposición de la sal precursora de Mo de acuerdo a la serie de reacciones que se mostraron anteriormente.

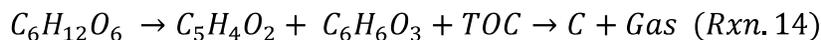
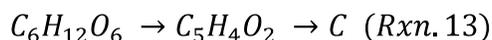
Por medio de la ley de Hess, la conversión del heptamolibdato de amonio a  $MoO_3$  se puede resumir en la reacción 11:



Por otra parte, la sacarosa se degrada hasta convertirse en carbono para ser utilizado como reactivo en la producción de  $Mo_2C$ . La descomposición de la sacarosa inicia con la hidrólisis en un medio acuoso separándolo en sus monosacáridos (glucosa y fructosa).

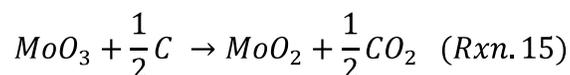


El mecanismo de descomposición de la sacarosa fue reportado por Chutinan Promdej [122]. La glucosa hidrolizada es convertida en furfural ( $C_5H_4O_2$ ) a través de la deshidratación de la glucosa. Posteriormente, el furfural se descompone por efecto del tratamiento térmico en esta, el carbono generado es polimerizado (reacción 13). La fructosa hidrolizada se descompone formando furfural, Hidroximetilfurfural ó 5-furfural (5-HMF) y productos solubles en agua (TOC) (reacciones 12-14).

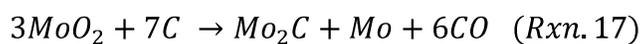
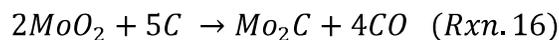


La red de carbono formada en las reacciones 13 y 14 forman compuestos organometálicos con las sales precursoras de Mo y Ni. Este comportamiento es posible debido a que la sacarosa es un excelente agente quelante [123]–[125].

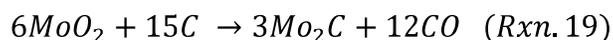
El carbono depositado en la superficie del  $MoO_3$  reacciona para formar  $Mo_2C$  en una atmósfera reductora de  $H_2$ . De acuerdo con los trabajos de Satyajeet Chaudhury y colaboradores [106] y S. Khabbaz y colaboradores [105], el proceso para la conversión del  $MoO_3$  a  $Mo_2C$  se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en la conversión del  $MoO_3$  en  $MoO_2$ , tal como se muestra en la reacción 15:



En la segunda etapa, el  $MoO_2$  reacciona con el carbono superficial hasta convertirse en  $Mo_2C$ , durante el transcurso de esta conversión se genera Mo metálico, el cual reacciona con el carbono superficial para formar  $Mo_2C$

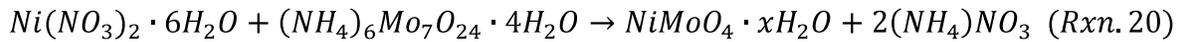


Por medio de la ley de Hess, la serie las reacciones 16 a 18 se resumen en la reacción 19:

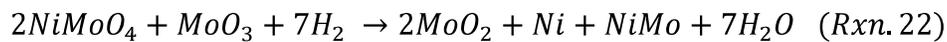


La síntesis del  $Ni_2Mo_3N$  parte de las sales precursoras de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  y  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , de acuerdo al trabajo de realizado por Denis V. Leybo [115], la formación del  $Ni_2Mo_3N$  requiere la obtención previa de un óxido precursor el cual puede ser nitrogenado a través de la amonólisis, y la reducción de este óxido en una atmósfera de  $N_2/H_2$ .

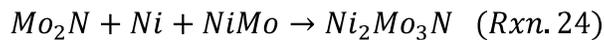
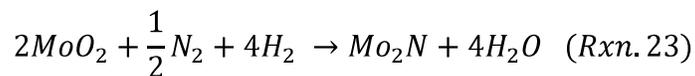
La formación del óxido de níquel-molibdeno se forma a través del siguiente mecanismo (reacciones 20-25), el cual es análogo al propuesto por Lina Feng y colaboradores [126], empleando molibdato de sodio y nitrato de níquel hexahidratado.



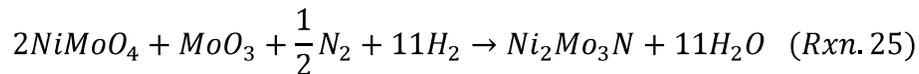
Finalmente, la formación del  $Ni_2Mo_3N$  se reporta de acuerdo con el mecanismo de reportado por Denis V. Leybo [115]. Durante la primera etapa, el  $NiMoO_4$  y el  $MoO_3$  son reducidos hasta formar  $MoO_2$ , Ni y NiMo:



En la segunda etapa, se producen las fases de  $Mo_2N$  y  $Ni_2Mo_3N$  de acuerdo con las reacciones 23 y 24:



El mecanismo para la formación del  $Ni_2Mo_3N$  puede ser resumida de acuerdo con la ley de Hess tal como se muestra en la reacción 25:



En este caso, la fuente de nitrógeno requerida para la síntesis del  $Ni_2Mo_3N$  es obtenida de la descomposición de las sales precursoras de Ni y Mo, el nitrógeno es dopado en la red de carbono polimerizada por la descomposición de la sacarosa.

No obstante, la síntesis del  $Mo_2C$  y el  $Ni_2Mo_3N$  suceden simultáneamente, estos compuestos compiten por el  $MoO_2$  formado en las etapas previas a su formación. la selectividad del método depende principalmente de la sal precursora de Ni, tal como se observa en la tabla 4.2. Por otra parte, la formación de las fases de Mo y  $MoO_2$  se atribuye principalmente al agotamiento del carbono formado sobre la superficie de precursor, estos se pueden observar en la figura 4.1

De acuerdo con los resultados de la figura 4.1 y a la tabla 4.2 se puede observar un aumento y una disminución en la intensidad de los picos de  $Ni_2Mo_3N$  y  $Mo_2C$  respectivamente en función con el aumento de las cargas de níquel en la muestra.

4.1.1 Determinación del tamaño de cristalito

Por otro lado, el tamaño de cristalito se calculó a través del método de Williamson-Hall y se comparó con el método de P. Scherrer modificado. En las figuras 4.3 a la 4.7 muestran los gráficos correspondientes a los métodos de W-H y P. Scherrer modificado. Los tamaños de cristalito para el método de W-H se determinaron conociendo el valor de la ordena en el origen, mientras que las micro deformaciones fueran estimadas a través del valor de la pendiente de la recta como se muestra en la ecuación 8.

Por otra parte, el tamaño de cristalito en el método modificado de P. Scherrer se calcularon por medio del valor de la ordena en el origen tal como se observa en la ecuación 9. Los valores empleados para trazar gráficos se encuentran en el anexo B.

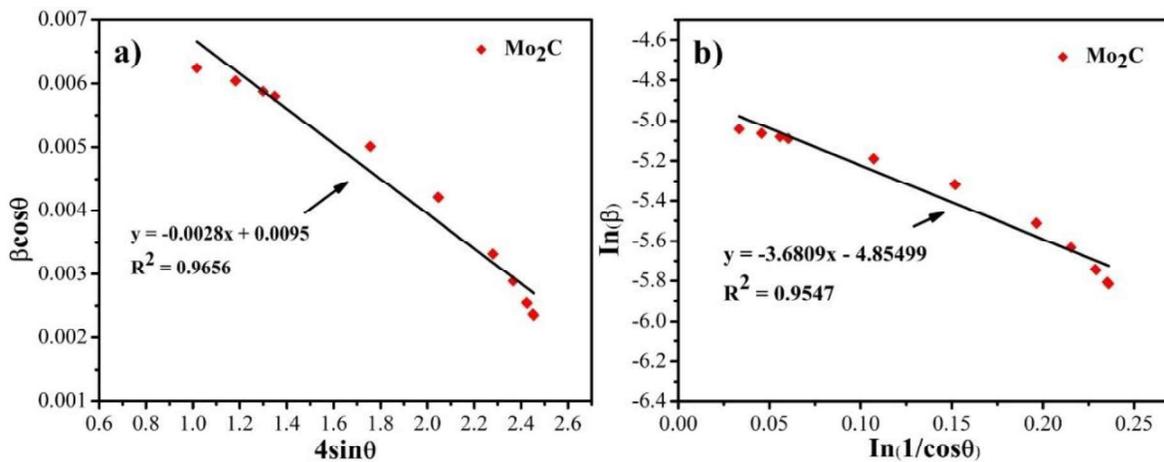


Figura 4.3. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-0 a) Método de Williamson-Hall-UDM b) Método de P. Scherrer Modificado.

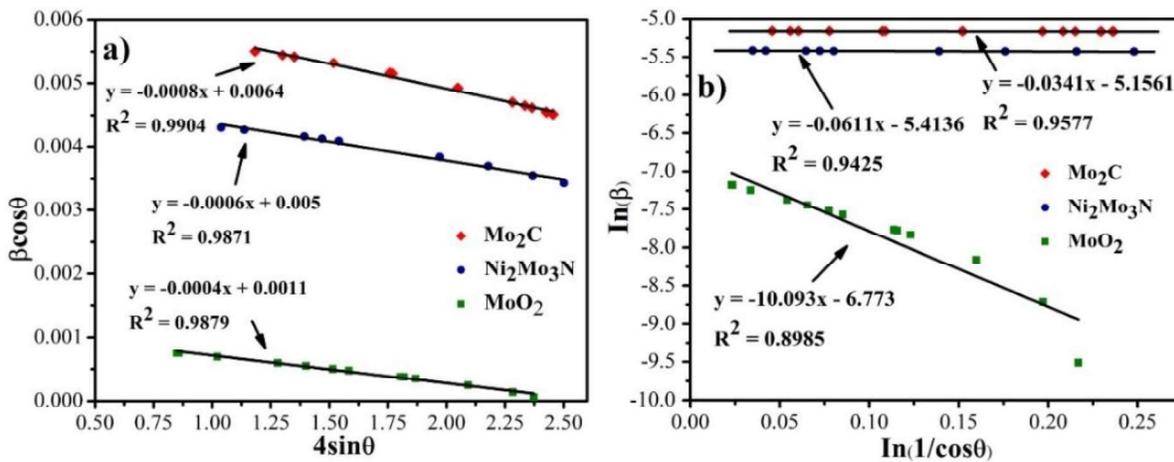


Figura 4.4. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-5 a) Método de Williamson-Hall-UDM b) Método de P. Scherrer Modificado.

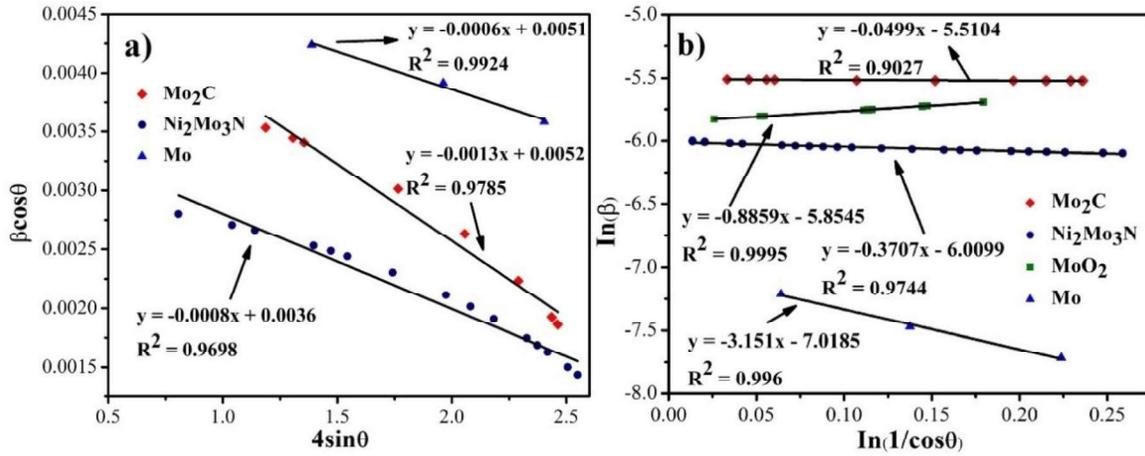


Figura 4.5. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-10 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.

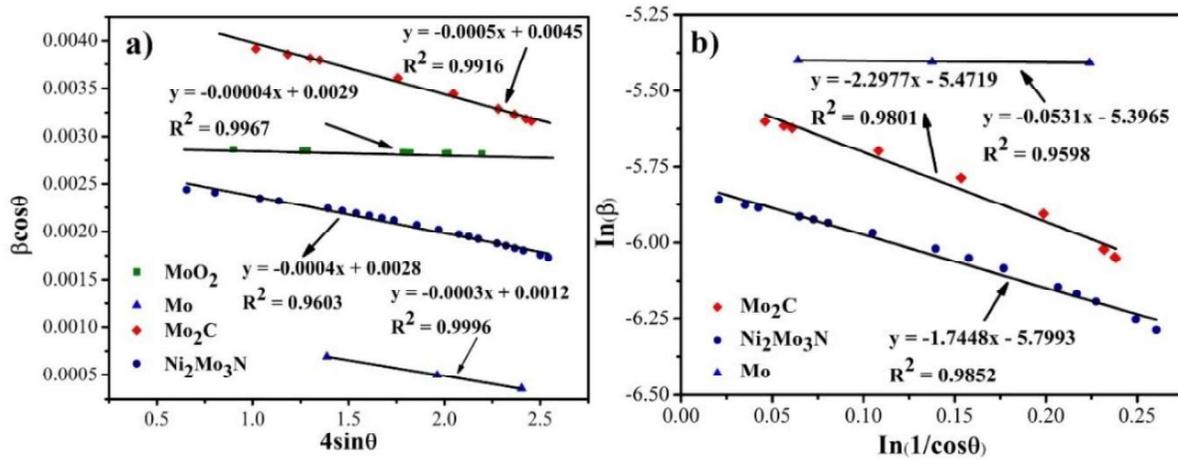


Figura 4.6. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.

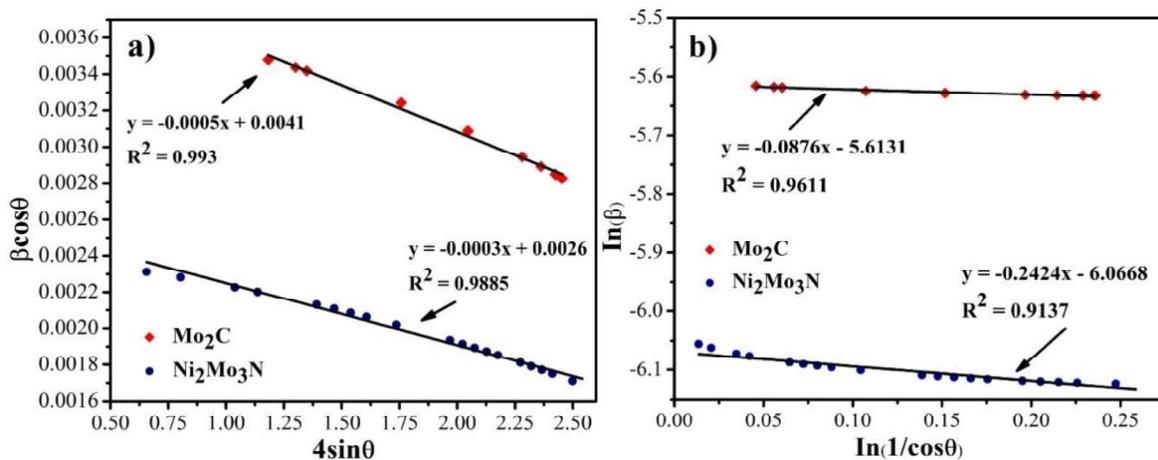
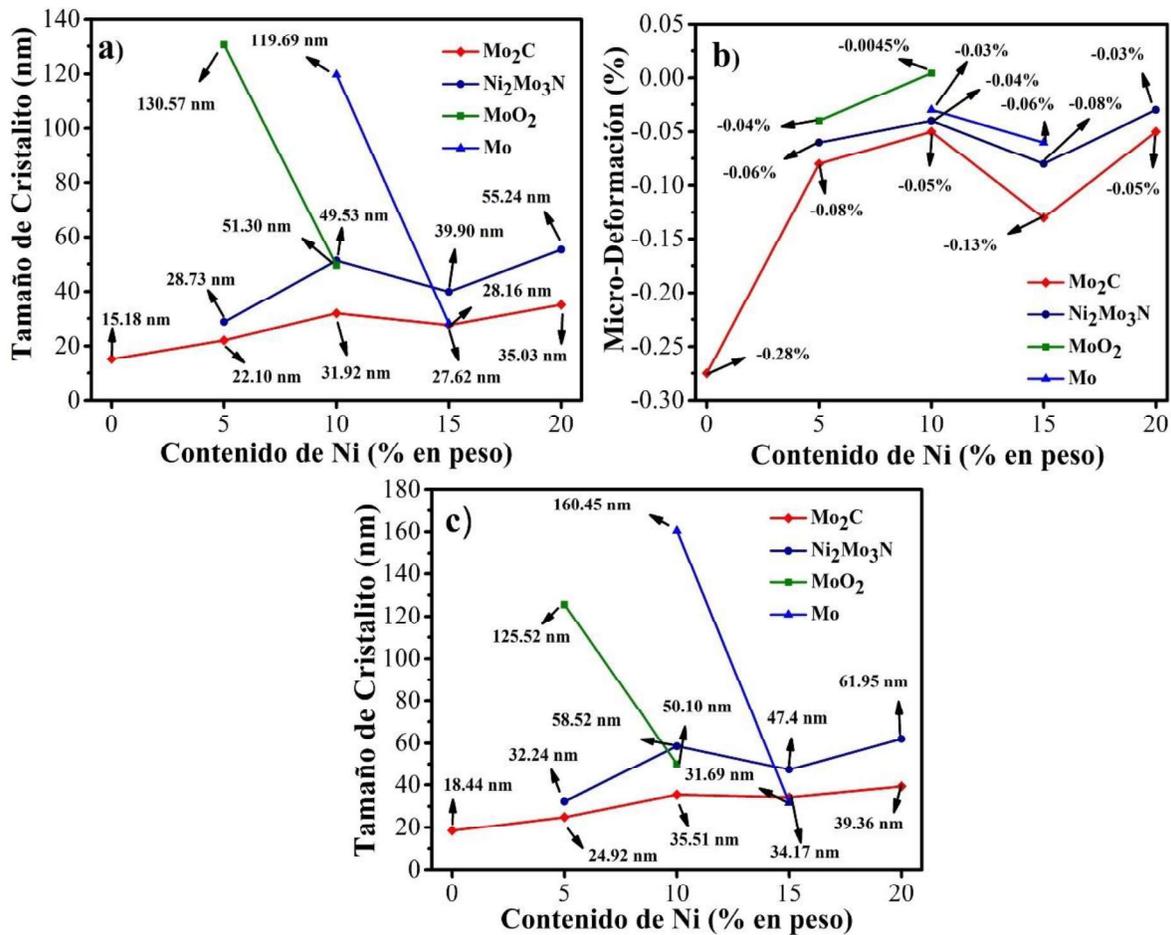


Figura 4.7. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiMo-20 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.

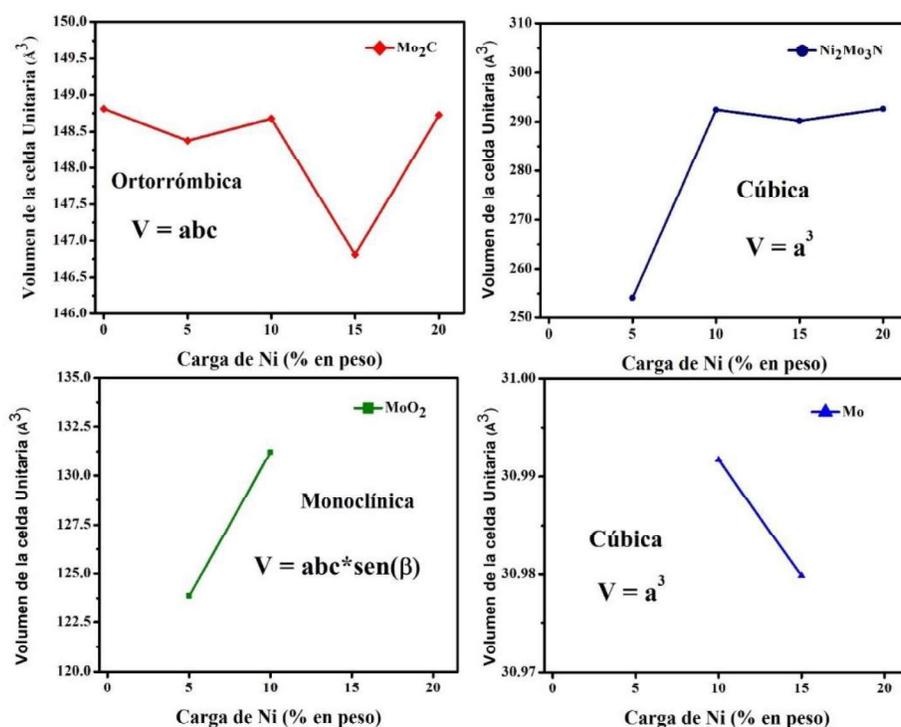
En la figura 4.8 se puede observar el comportamiento del tamaño de cristalito calculado por los métodos de W-H y P. Scherrer modificado para la serie de catalizadores NiMo en función con el aumento de las cargas de Ni.

En estas figuras se observa un incremento en el tamaño de cristalito en los cristalitas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  en función con el aumento del contenido de Ni en el material. El tamaño promedio de cristalitas para el  $\text{Mo}_2\text{C}$  se encuentra entre 2 a 30 nm dependiendo del tipo de fuente de carbono empleada en la síntesis [94]. Para poder comparar los tamaños de cristalito con los datos obtenidos experimentalmente en este trabajo se emplearon los datos obtenidos por Tao Mo en el 2015 [127] para la síntesis de  $\text{Mo}_2\text{C}$  con una mezcla de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (la concentración de Metano es del 20%), en este caso el tamaño de cristalito fue de 16.2 nm el cual fue calculado a través de la ecuación de P. Scherrer (ecuación 6).



**Figura 4.8** Tamaños de cristalito calculados a través del método de a) Williamson-Hall, b) microdeformaciones obtenidas a través del método de Williamson-Hall y c) método de P. Scherrer modificado en función con la carga de Ni para serie de materiales de NiMo.

El aumento del tamaño de cristalito en el  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  está asociado con el aumento del volumen de las celdas unitarias, debido a que las celdas unitarias de estos compuestos están entrelazadas; este comportamiento se atribuye al método de síntesis empleado; ya que ambos compuestos son sintetizados a partir del  $\text{MoO}_2$ , tal como se observa en las reacciones 18 y 25. En la figura 4.9 se puede observar el volumen de las celdas unitarias los cuales fueron calculados con los parámetros de red mostrados en la tabla 4.2. Las fases  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{NiMo}_3\text{N}$  sigue la misma tendencia que los tamaños de cristalito observados en la figura 4.8. Mientras que en el caso del  $\text{MoO}_2$  y  $\text{Mo}$  el comportamiento del volumen de las celdas están relacionado con las micro-deformaciones.

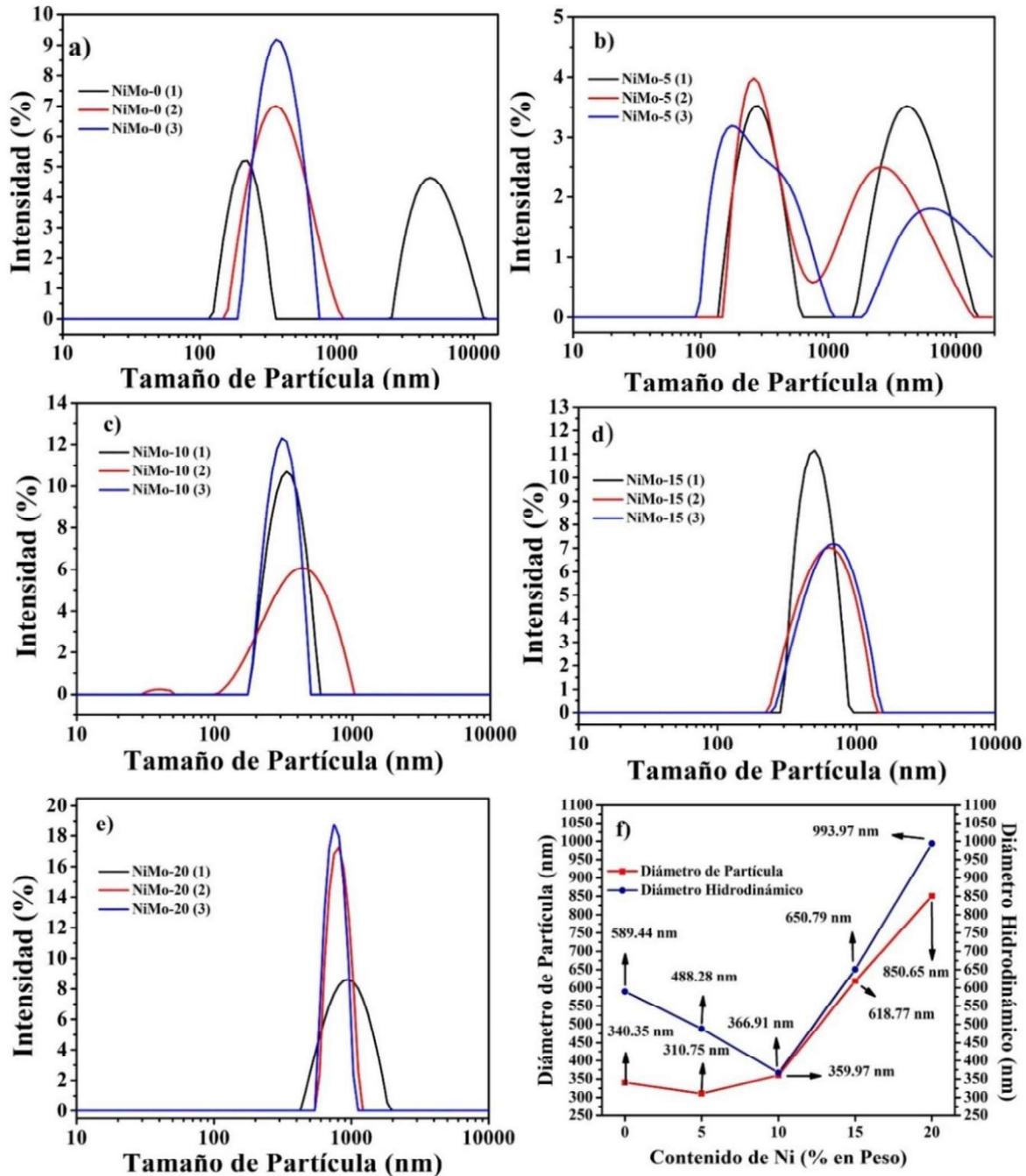


**Figura 4.9.** Volumen de las celdas unitarias presentes de las fases presentes en los catalizadores de NiMo.

#### 4.1.2 Determinación de la distribución del tamaño de partícula

En la figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de partícula para la serie de catalizadores de NiMo. Así mismo en el anexo C se muestran las propiedades ópticas. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observan tamaños de partículas cuyos tamaños superan los 10,000 nm, estos tamaños grandes se atribuyen a la formación de aglomeraciones de material. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se

observa que la distribución de los diámetros de partícula se encuentra en el rango de 100 a 1000 nm.



**Figura 4.10.** Distribución de tamaños de partícula correspondientes a los catalizadores de la serie NiMo a) Catalizador NiMo-0, b) Catalizador NiMo-5, c) Catalizador NiMo-10, d) Catalizador NiMo-15, e) Catalizador NiMo-20 y f) Tamaños promedio de partícula.

En la figura 4.10 f) se muestra la variación del diámetro de partícula en función con el contenido de níquel en los catalizadores de NiMo, estos resultados muestran un comportamiento similar a la obtenida con los tamaños de cristalito de las fases Mo<sub>2</sub>C y

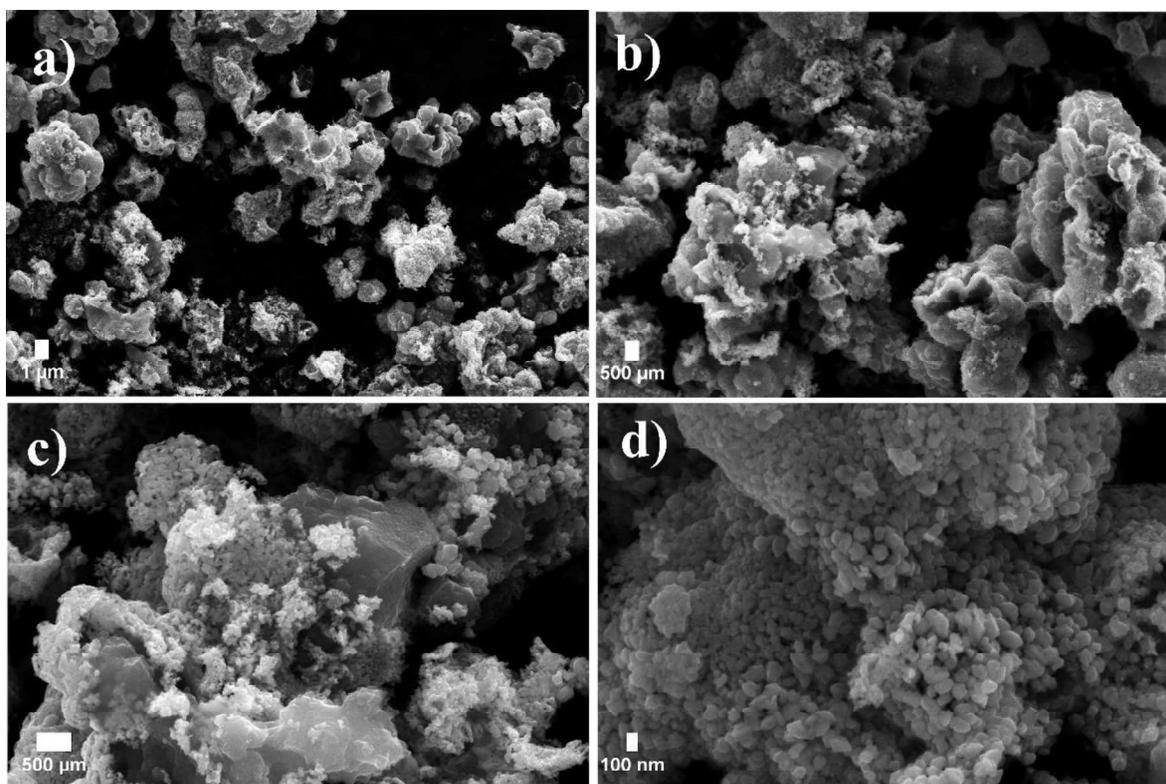
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  (véase figura 4.8), se puede observar un aumento en el tamaño de partícula del catalizador NiMo-0 (0 % de Ni) al NiMo-5 (5% de Ni), mientras que con el aumento de la carga de níquel hay una disminución en los tamaños de partícula, este comportamiento es asociado a la disminución del contenido de  $\text{Mo}_2\text{C}$  en los catalizadores de NiMo. Este mismo comportamiento se puede observar en el diámetro hidrodinámico.

### 4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

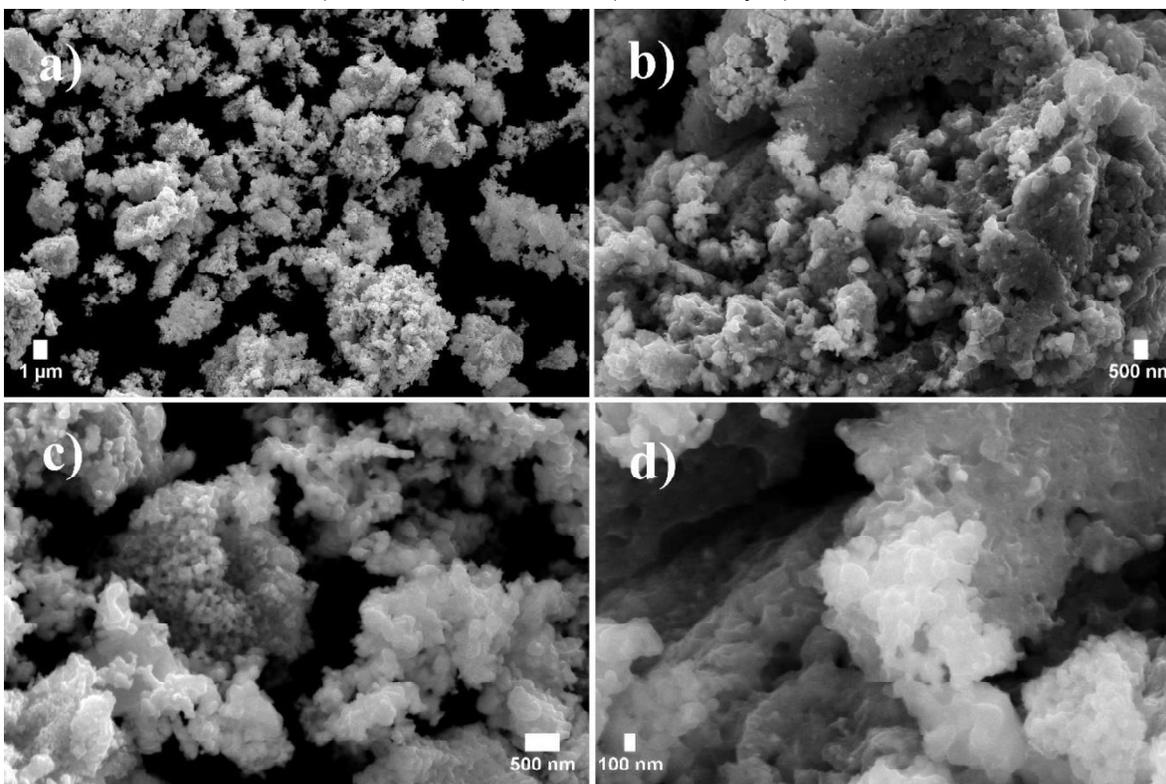
Las imágenes por microscopía electrónica de barrido correspondientes a la serie de catalizadores de NiMo se muestran en las figuras 4.11 a 4.14, la resolución de las imágenes es 5,000, 10,000, 25,000 y 40,000 X, respectivamente. La figura 4.11 muestra las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de los catalizadores de la serie NiMo-0 correspondientes a las muestras sin carga de níquel, se puede observar una capa superficial de grafito derivada de la fuente de carbono; en la superficie se pueden detectar partículas de molibdeno.

A diferencia de las muestras de NiMo-10, NiMo-15 y NiMo-20 con un contenido de Ni de 10, 15 y 20% en peso (figuras 4.12, 4.13 y 4.14), se observa un recubrimiento superficial por la formación de  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ . En particular, en la muestra de NiMo-15 y NiMo-20 se puede observar la formación de barras de carbono atribuidas a la adición en exceso de carbono para obtener  $\text{Mo}_2\text{C}$ . En la muestra de NiMo-15, el dopaje de las partículas metálicas en la superficie de carbono es menor en comparación con la muestra de NiMo-20; que, en este caso, toda la superficie está cubierta por las partículas metálicas.

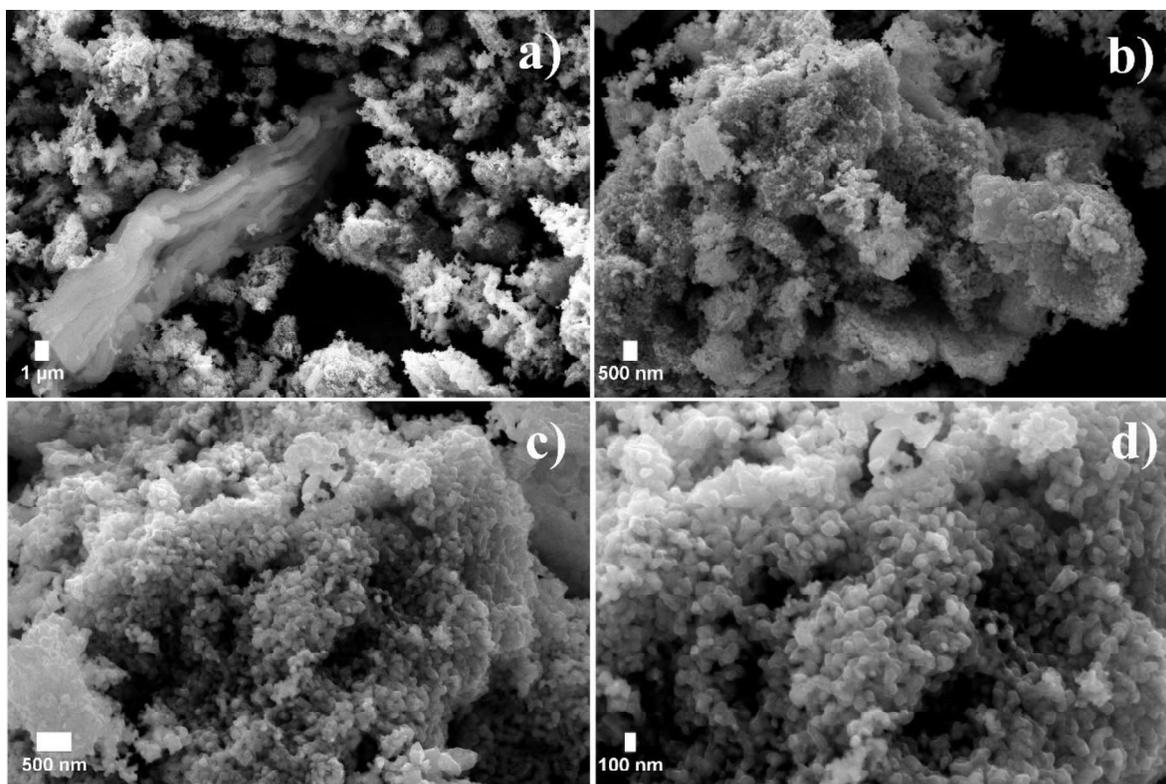
De acuerdo con las imágenes de microscopía con resoluciones de 5,000X y 10,000X, el tamaño de las partículas de todas las muestras es superior a 10  $\mu\text{m}$ , como muestran los resultados informados en la figura 4.10. El tamaño de partícula en estas muestras se atribuye a la aglomeración de las fases por las condiciones del tratamiento térmico. Sin embargo, en las imágenes SEM con resoluciones de 25,000X y 40,000X. Se pueden observar pequeñas partículas sobre la superficie con una distribución de tamaño de partícula de 30 a 350 nm, la cual se muestran en la figura 4.15, por lo tanto, todos los catalizadores de NiMo se consideran como catalizadores nanoestructurados. En el caso de la muestra de NiMo-20 (figura 4.14), una distribución de tamaño estrecha confirma el aumento en la similitud de las matrices que se muestran en la figura 4.10, con más simetría. La amplia distribución de tamaño de partícula obtenida para NiMo-10 y NiMo-15 podría atribuirse a la presencia, incluso en baja concentración, de  $\text{MoO}_2$  y/o Mo en la composición del material.



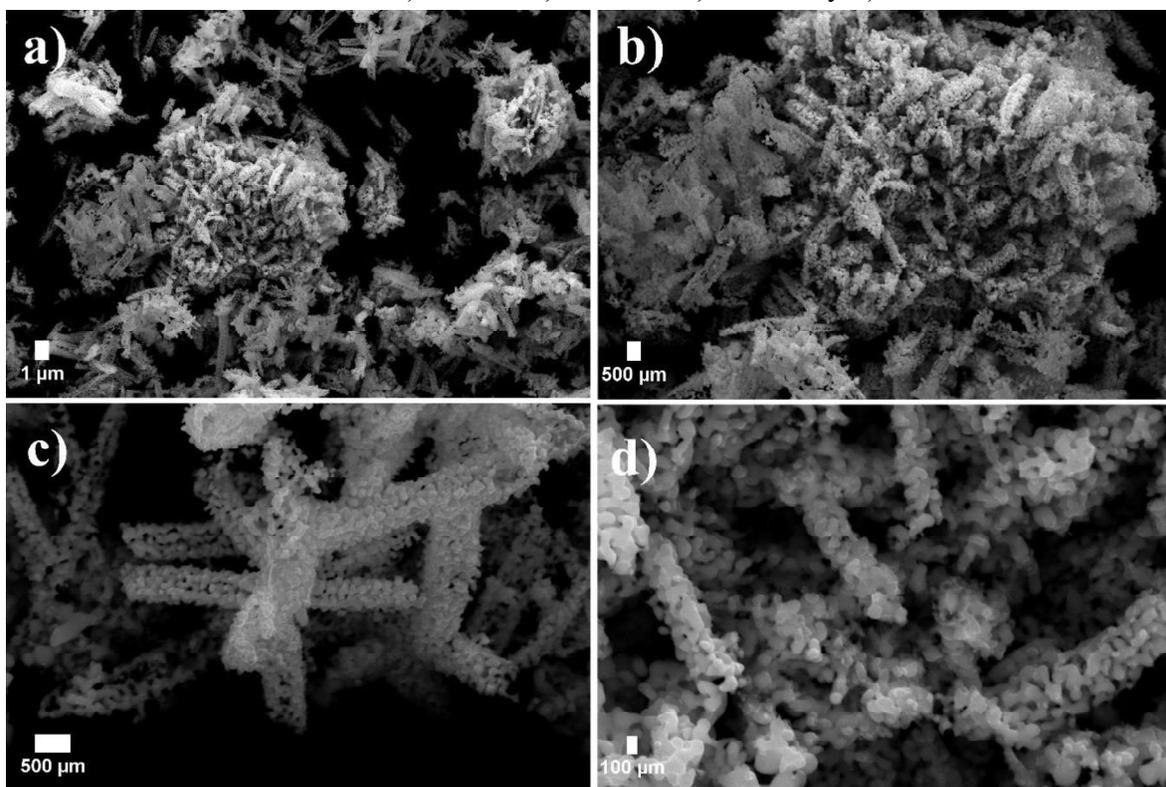
**Figura 4.11.** Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-0 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.



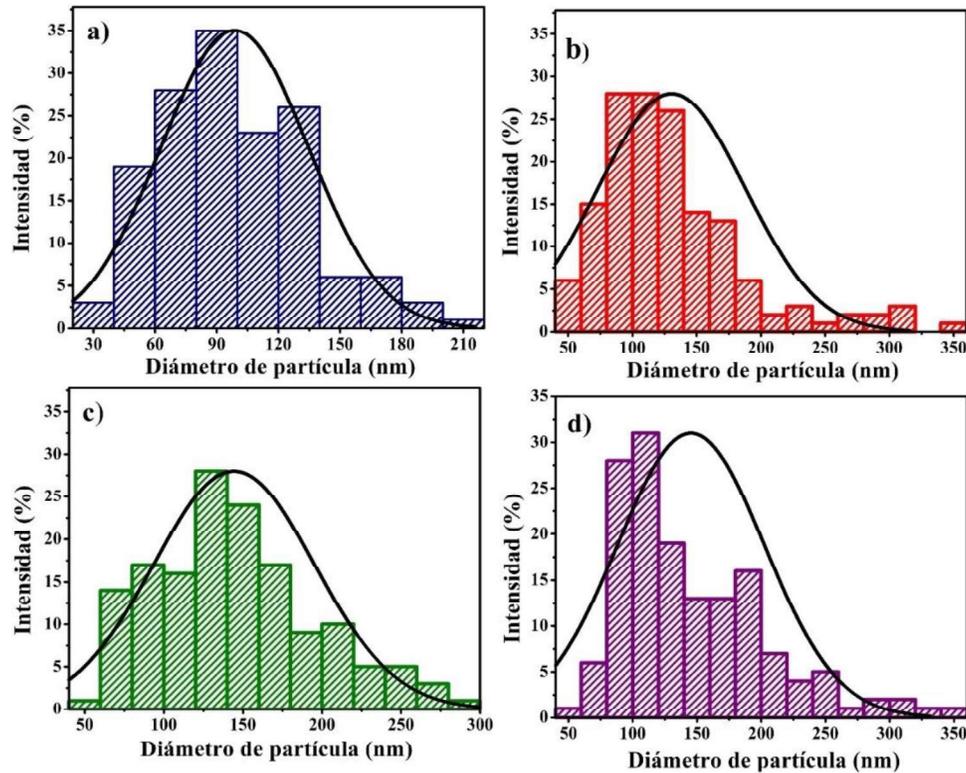
**Figura 4.12.** Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-10 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.



**Figura 4.13.** Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-15 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.



**Figura 4.14.** Micrografías SEM correspondientes a la Muestra de NiMo-20 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 25,000x y d) 40,000x.



**Figura 4.15.** Distribución de tamaño de partícula a través del Microscopio Electrónico de Barrido correspondientes a los catalizadores, a) NiMo-0, b) NiMo-10, c) NiMo-15 y b) NiMo-20.

#### 4.1.4 Análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva

Los análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) muestran la composición química elemental correspondiente a las muestras de la serie de catalizadores de NiMo. Los análisis muestran que los catalizadores están constituidos principalmente de carbono, níquel, oxígeno y molibdeno. Los datos de la composición química del nitrógeno no se muestran debido a que la señal del nitrógeno posiblemente se encuentra oculta por la señal de carbono, siendo esta última señal muy intensa por su alto contenido en los catalizadores.

Por otra parte, el alto contenido de oxígeno en esta serie de catalizadores puede ser atribuido por dos razones principalmente. En primera, la presencia de este elemento se atribuye a que el aire presente en la cámara del microscopio no se fue evacuado correctamente, y en segunda, la presencia del oxígeno se atribuye a la formación del  $\text{MoO}_2$  que se muestran en los resultados de Difracción de Rayos X mostrados en la figura 4.1.

En la figura 4.16 se muestran que el catalizador NiMo-0 presenta dos regiones muy distintas (sección A y Sección B). La sección A está compuesta principalmente por el carburo de molibdeno donde la relación molar C/Mo es igual 2.34; mientras que la sección B está constituida principalmente por carbono; en esta región la relación molar C/Mo es igual a 12.01.

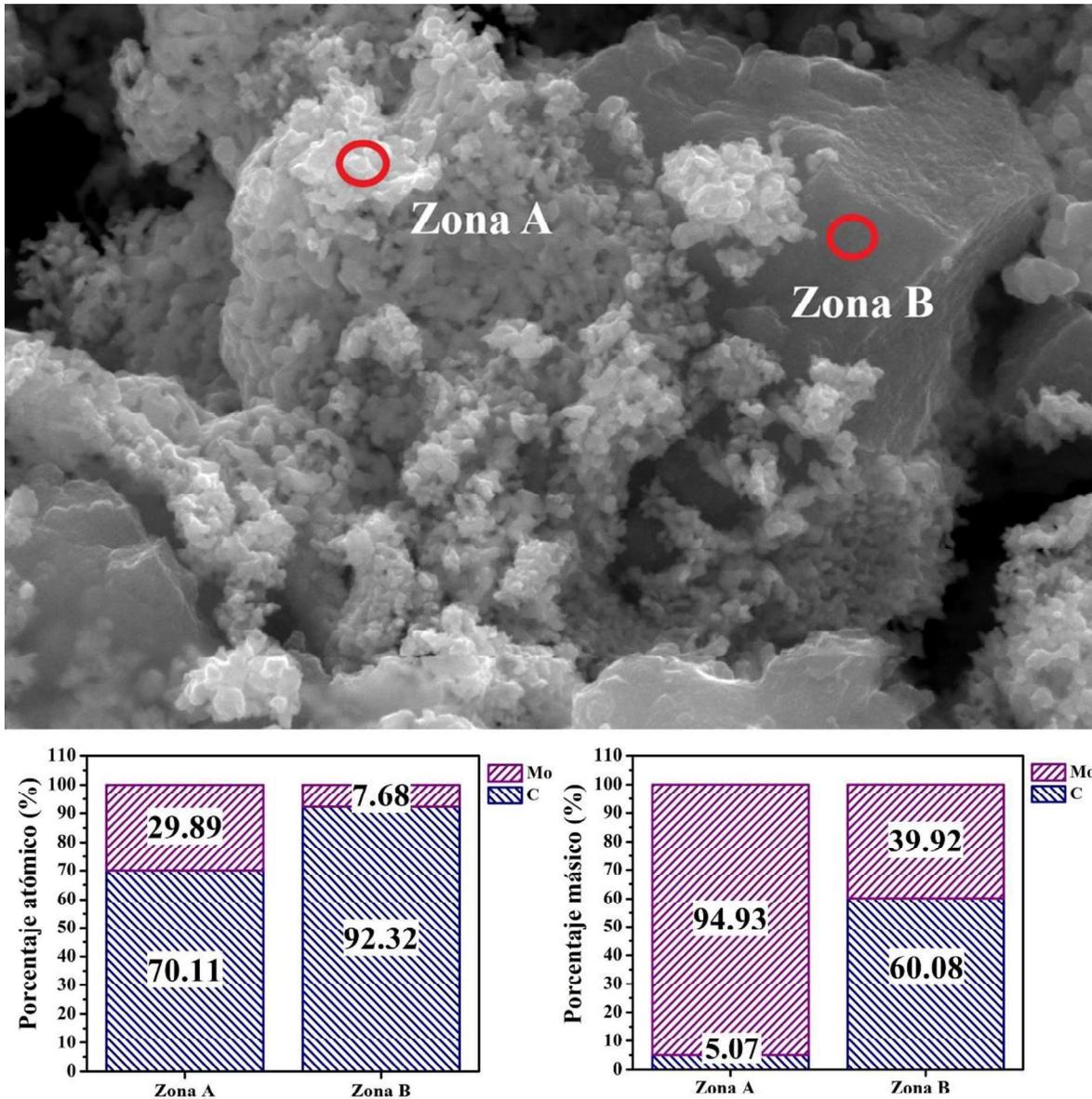


Figura 4.16. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-0.

En la figura 4.17 se muestra el análisis de EDS para la muestra de NiMo-10, en esta muestra se observa un recubrimiento de la superficie del material por adición del Ni en el catalizador. El contenido de Ni en la muestra es de 8.94% en peso. En este caso la relación molar C/Mo es igual a 3.64, la elevada adición del carbono puede ser atribuido a una baja dispersión del carbono en el material, lo que provoca regiones donde el  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  está más concentrado que en otras. Algunos trabajos mencionan que para la formación del  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  se requiere una relación molar  $\text{Ni}/\text{Mo} = 2/3$ , esta relación corresponde a la relación estequiométrica entre los metales de este compuesto [107], [111], [117].

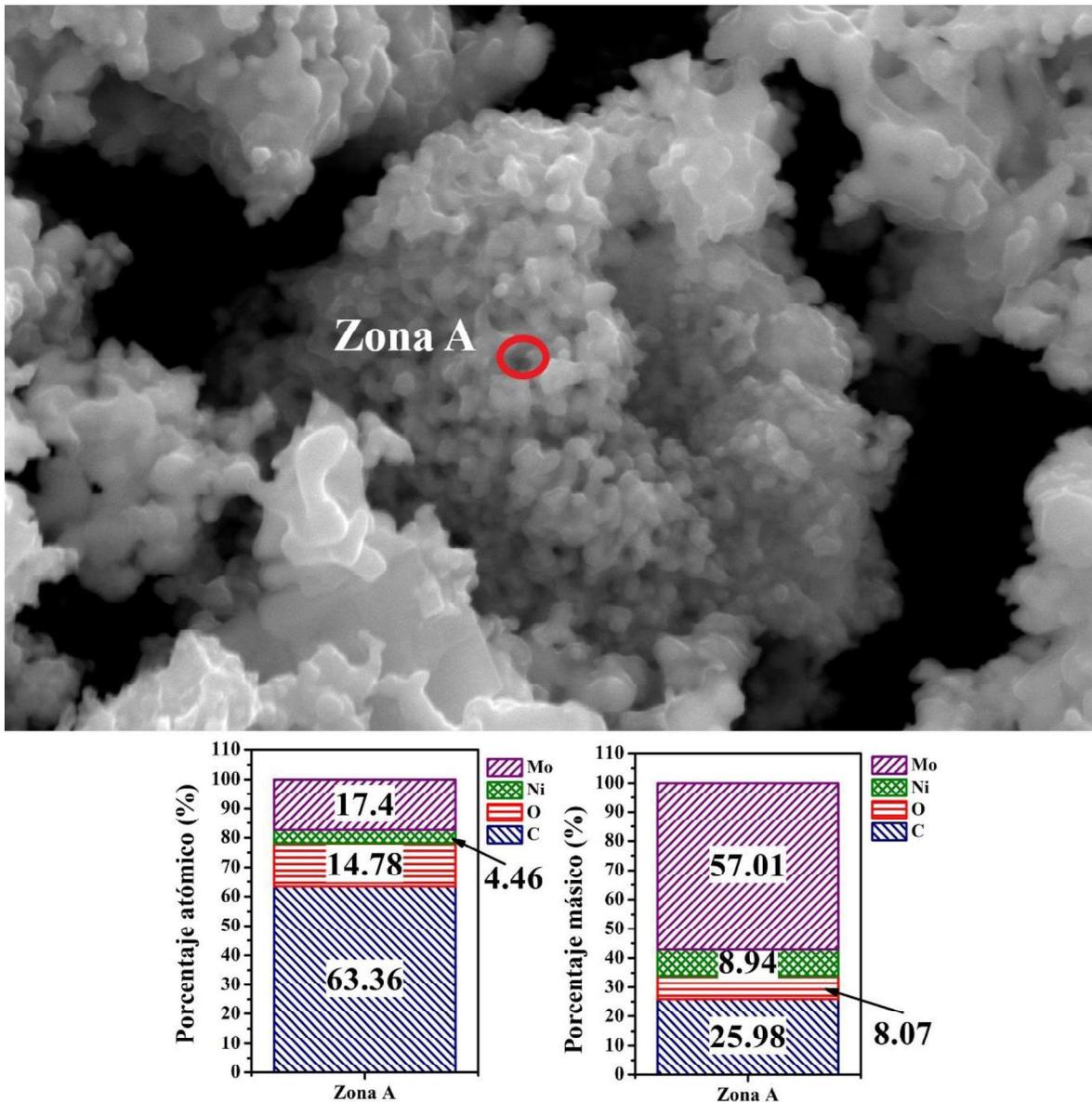


Figura 4.17. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-10.

En este catalizador la relación molar Ni/Mo es de 0.26, por lo que el resto de molibdeno forma parte del  $\text{Mo}_2\text{C}$

Los resultados del análisis de EDS para el catalizador de NiMo-15 se muestra en la figura 4.18. El contenido de Ni en este material corresponde al 25.07% en peso, mientras que la relación molar C/Mo es 2.16, y la relación Ni/Mo = 0.69. La disminución del contenido del C en la muestra se debe a que el carbono se convierte en  $\text{CO}_2$  por el aumento del contenido de oxígeno en la sal precursora de Ni.

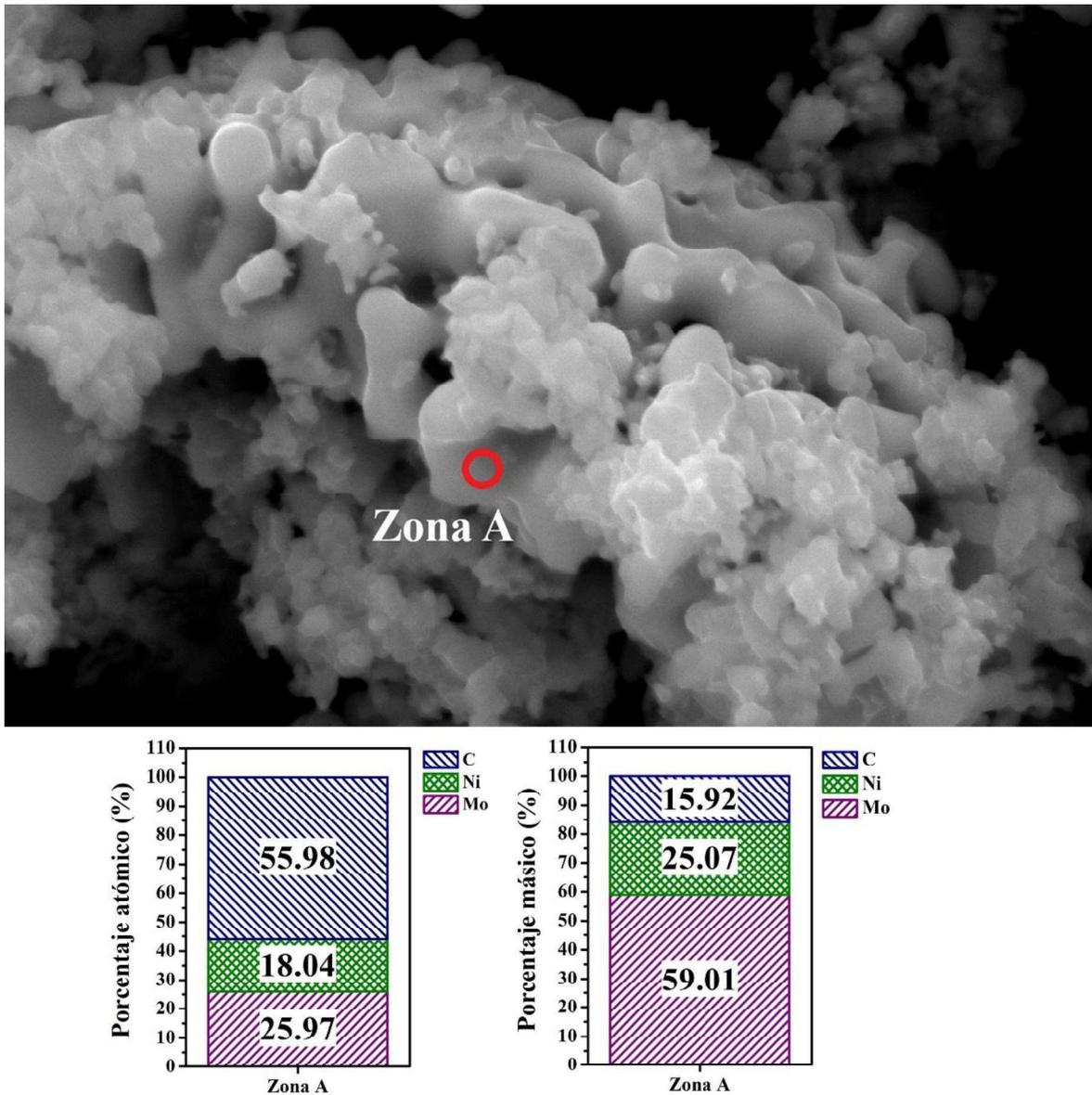


Figura 4.18. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-15.

Los datos obtenidos del análisis de EDS para el catalizador NiMo se muestra en la figura 4.19. El contenido de Ni en este catalizador corresponde al 25.79% en peso del material, mientras que la relación molar C/Mo es de 2.09 y la relación Ni/Mo corresponde a 0.79 en peso. El aumento del carbono en este material se atribuye a la adición del 10% en peso extra de este compuesto, debido a que el carbono superficial reacciona con el oxígeno contenido en la sal precursora de Ni, lo que impide la formación del  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

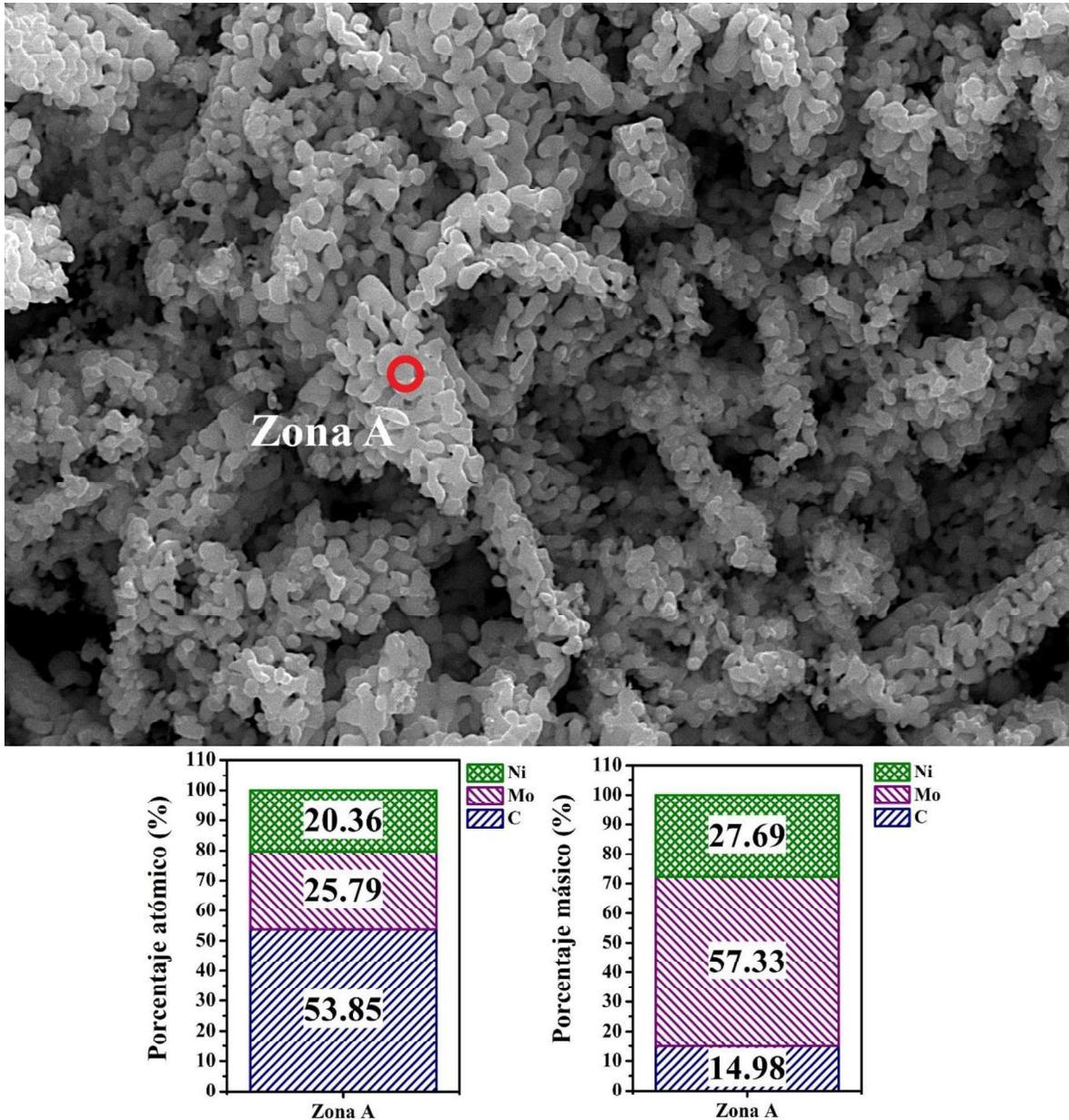


Figura 4.19. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiMo-20.

4.2 Caracterización de la serie de catalizadores NiW

4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de experimentales de difracción de rayos X correspondientes a la serie de catalizadores de NiW se muestran en la figura 4.20. Se puede observar 4 compuestos diferentes en la serie de estos catalizadores; sin embargo, la composición de estos materiales no es uniforme en toda la serie. Los 4 componentes corresponden al  $W_2C$  (01-072-0097), WC (01-089-2371), W (01-089-2767) y Ni (01-070-0989), los planos de difracciones de cada uno de los componentes son mostrados en el anexo B. La identificación de las fases presentes en esta serie de catalizadores se hizo a través del software HighScore plus – Panalytical, mientras que la obtención de más información relacionada con las estructuras cristalinas se hizo por medio del refinamiento Rietveld a través del software FullProft, usando la función Pseudo-Voigt\* Axial divergence asymetry para el modelamiento los patrones experimentales.

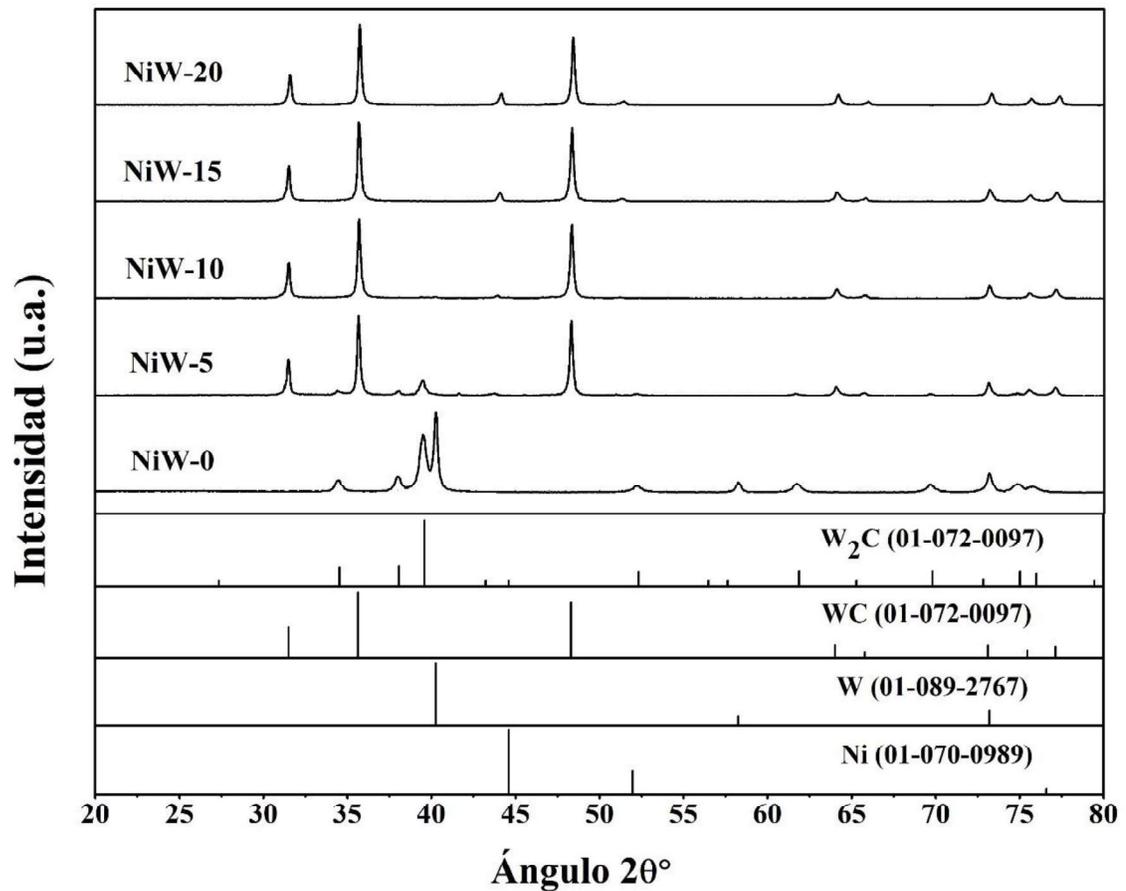


Figura 4.20. Patrones de Difracción de Rayos X experimentales correspondientes a la serie de catalizadores NiW.

El ajuste de los perfiles se realizó hasta alcanzar un parámetro de convergencia  $\chi^2 < 2.5$ , en la tabla 4.4 se muestran los valores obtenidos en los criterios de ajuste de los parámetros residuales del patrón pesado ( $R_{wp}$ ) y del valor esperado ( $R_{exp}$ ) que se utilizaron como criterio de ajuste numérico sobre los patrones de difracción. Por otra parte, en la figura 4.21 se muestra la comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X con respecto a los patrones calculados por el refinamiento Rietveld correspondientes a las muestras de la serie de NiW, mientras que en la tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld para esta serie de catalizadores

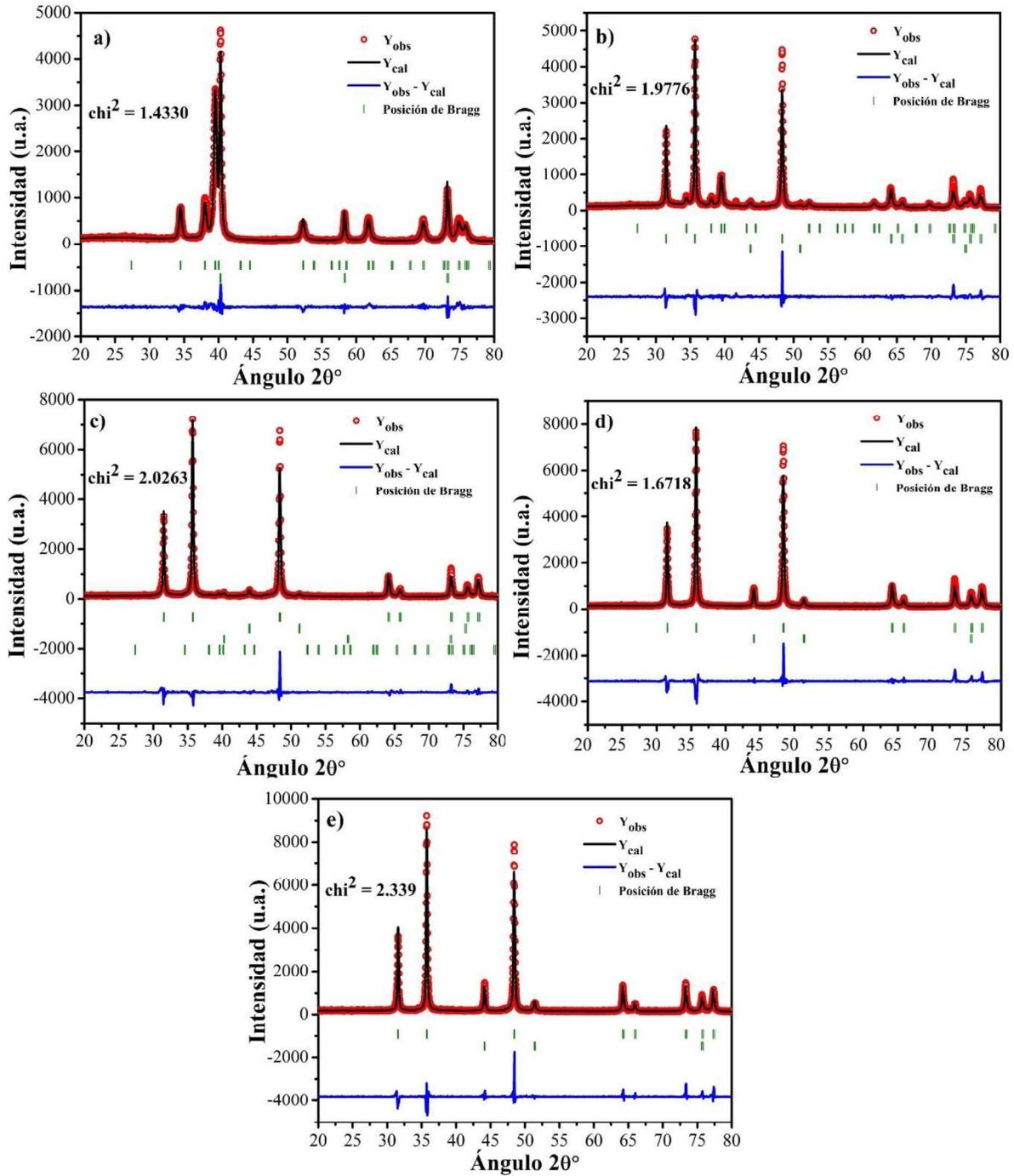
**Tabla 4.3.** Detalles del Refinamiento Rietveld de la serie de catalizadores de NiW.

Parámetro	Muestra				
	NiW-0	NiW-5	NiW-10	NiW-15	NiMo-20
Rango $2\theta^\circ$	20-80				
No. de pasos ( $^\circ 2\theta$ )	0.02				
Longitud de onda (Å)	1.54056				
$R_{wp}$	15.2	21.2	19.4	16.9	17.7
$R_{exp}$	12.71	15.1	13.6	13.1	11.6
$R_p$	14.2	20.9	20.3	18.2	19.6
$\chi^2$	1.43	1.98	2.03	1.67	2.34
GOF-index	1.2	1.4	1.5	1.6	1.6

**GOF-index.-** Good of fitting (Bondad de ajuste).

**Tabla 4.4.** Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld de las muestras NiW

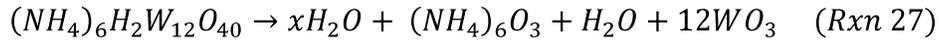
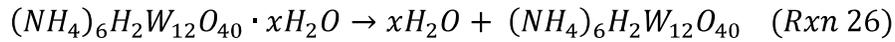
Muestra	Ni (% Peso)	Fase	Composición (wt. %)	Sistema cristalino	Parámetros de red (Å)		
					a	b	c
NiW-0	0	W <sub>2</sub> C	66.62	Hexagonal	5.2024	4.7307	3.1653
		W	33.38	Cúbica			
NiW-5	5	W <sub>2</sub> C	18.50	Hexagonal	2.9039	2.8388	3.1651
		WC	71.07	Hexagonal			
		W	1.60	Cúbica			
		Ni	8.83	Cúbica			
NiW-10	10	W <sub>2</sub> C	1.05	Hexagonal	2.9028	2.8382	3.1675
		WC	84.63	Hexagonal			
		W	4.18	Cúbica			
		Ni	10.14	Cúbica			
NiW-15	15	WC	83.77	Hexagonal	2.9020	2.8373	3.5577
		Ni	16.23	Cúbica			
NiMo-20	20	WC	78.01	Hexagonal	2.9003	2.8324	3.5541
		Ni	21.99	Cúbica			



**Figura 4.21.** Perfiles de refinamiento Rietveld correspondientes a los patrones experimentales de DRX de las muestras a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20 utilizando el programa FullProf.

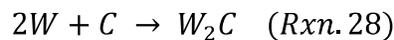
De acuerdo con la evidencia encontrada a través de la técnica de caracterización de DRX, se puede afirmar que la obtención de estos catalizadores ocurre en una serie de etapas. Durante la primera etapa, el agua molecular contenida en la fuente de W es eliminada a 100

°C (reacción 26), mientras que, en la segunda etapa, la fuente de W se descompone a 190 °C produciendo  $WO_3$  y  $(NH_4)_6O_3$  (reacción 27).

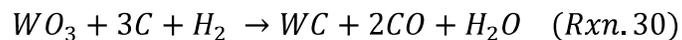


Debido a la formación de este compuesto y a las condiciones de operación del reactor autoclave, la descomposición de este producto no se puede llevar a cabo de forma total, por lo que la producción de amoníaco se considera baja. Por consecuencia, la reacciones de amonólisis para la formación del nitruro no se pueden llevar a cabo con este método propuesto.

Posteriormente, la aparición de las fases de WC y  $W_2C$  se lleva a cabo por la formación del organometálico proveniente de la polimerización de la sacarosa (tal como se muestra en las reacciones 12, 13 y 14) y del  $WO_3$ , estos compuestos de carburo se forman a 800°C en presencia de una atmósfera reductora de  $H_2$ . Los mecanismos para la formación de estos compuestos se describen de acuerdo con el mecanismo propuesto por K. Madhav Readdy y colaboradores [99] y por Rasit Koc y colaboradores [128]. La obtención de las fases de WC y  $W_2C$  está relacionada con el contenido de carbono en el material, tal como se puede observar en las reacciones 28 y 29.



Sin embargo, la obtención de estas fases a partir del W metálico implica procesos adicionales, los cuales amentarían los costos en la producción de estas fases. De acuerdo con la reacción 30, se muestra la obtención de la fase WC a partir del  $WO_3$ .



La obtención de la fase  $W_2C$  se considera como una especie intermedia que se genera en la reacción 28; la presencia de este compuesto en los materiales NiW-0 y NiW-5 (cargas de Ni de 0 y 5% en peso) se atribuye a un alto contenido de C sobre la superficie del precursor, lo que favorece la obtención de esta fase en estos materiales. En los materiales de NiW-5, NiW-10, NiW-15 y NiW-20 (cargas de Ni de 5 a 20% en peso) la fase de WC es predominante, tal y como muestra en la cuantificación de las fases en la tabla 4.5. Como se

observa en las reacciones 28 y 29 la formación de la fase de WC requiere una menor cantidad de carbono sobre la superficie de los precursores. Esta disminución del contenido de carbono está asociada a un mecanismo similar al observado en la formación de los compuestos de NiMo, en donde el carbono superficial es removido en forma de CO<sub>2</sub> y CO. En consecuencia, el aumento de la sal de níquel en el material promueve la obtención de esta fase, debido al contenido de oxígeno.

#### 4.2.2 Determinación del tamaño de cristalito

El tamaño de cristalito fue calculado conociendo el valor de la ordenada al origen, mientras que las micro-deformaciones se determinaron conociendo el valor de la pendiente en el método de W-H de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9. En las figuras 4.22 a 4.26 se muestran los gráficos correspondientes a los métodos de W-H y P. Scherrer modificado.

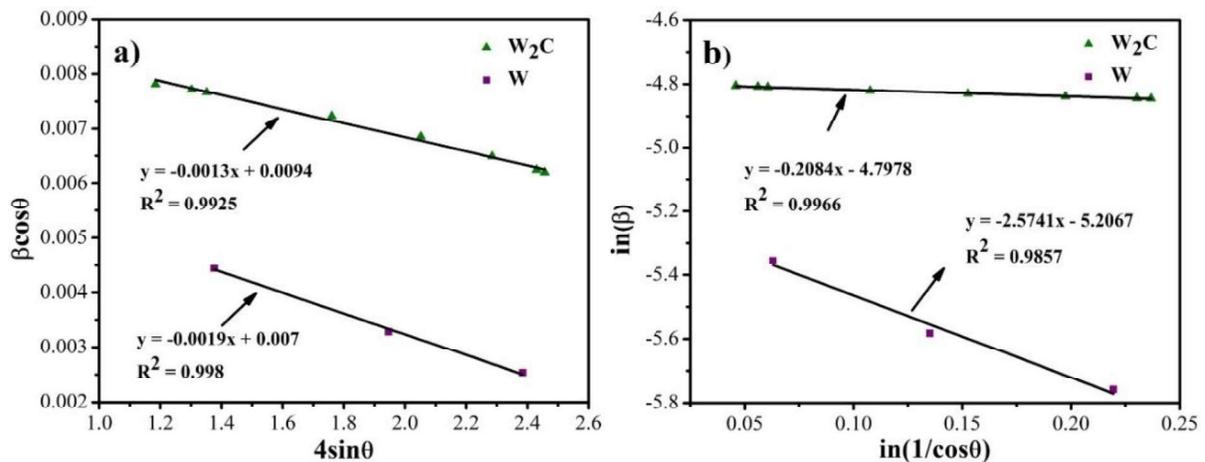


Figura 4.22. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-0 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.

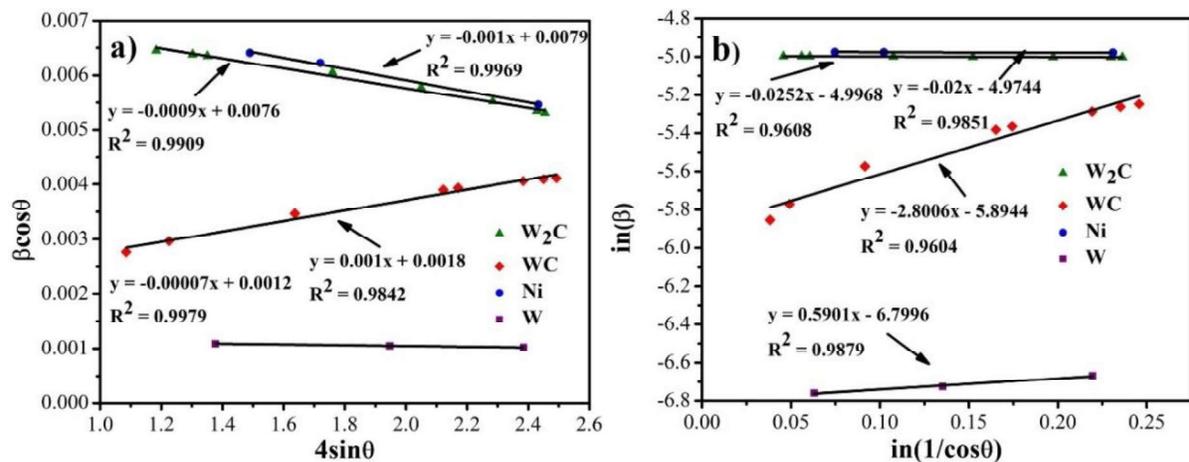


Figura 4.23. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-5 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado

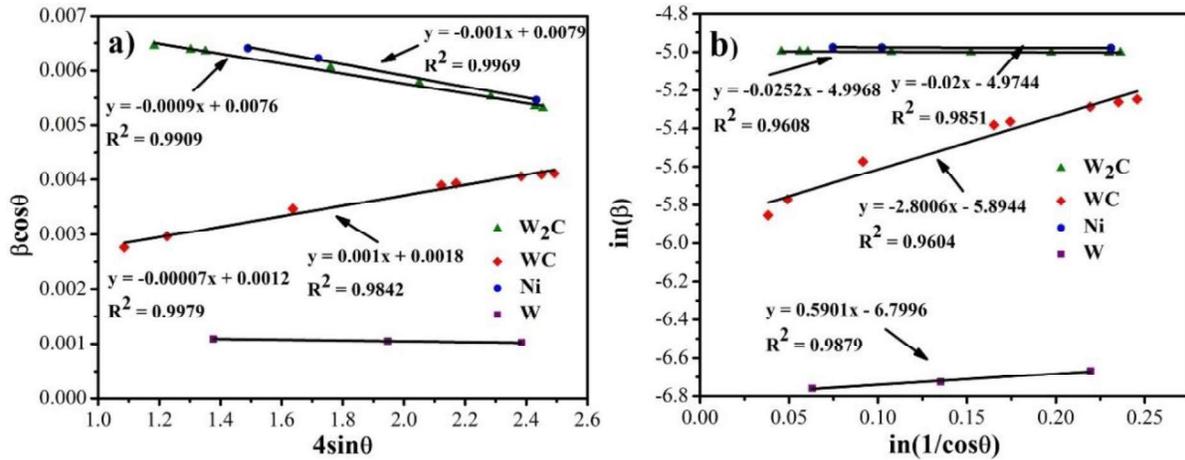


Figura 4.24. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-10 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado

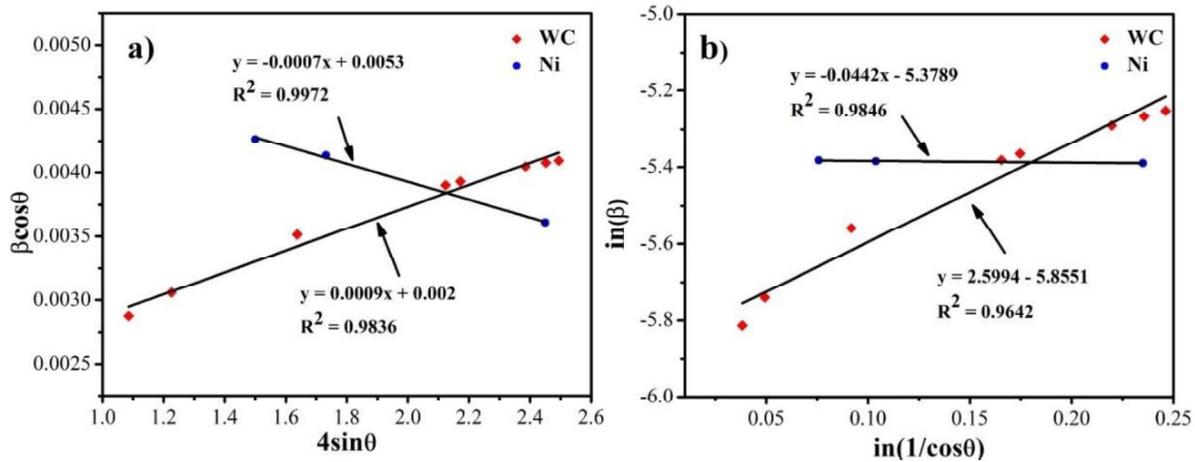


Figura 4.25. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado

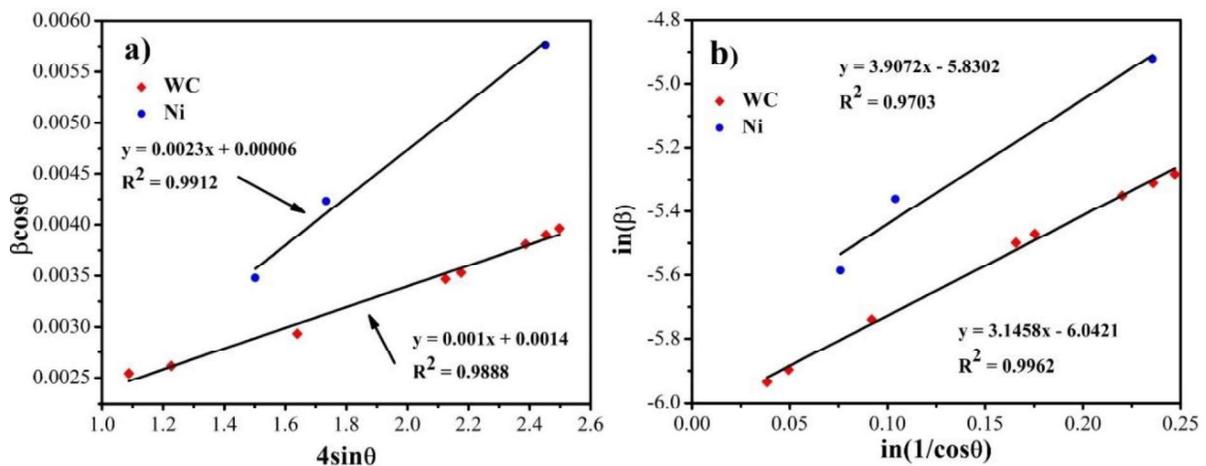
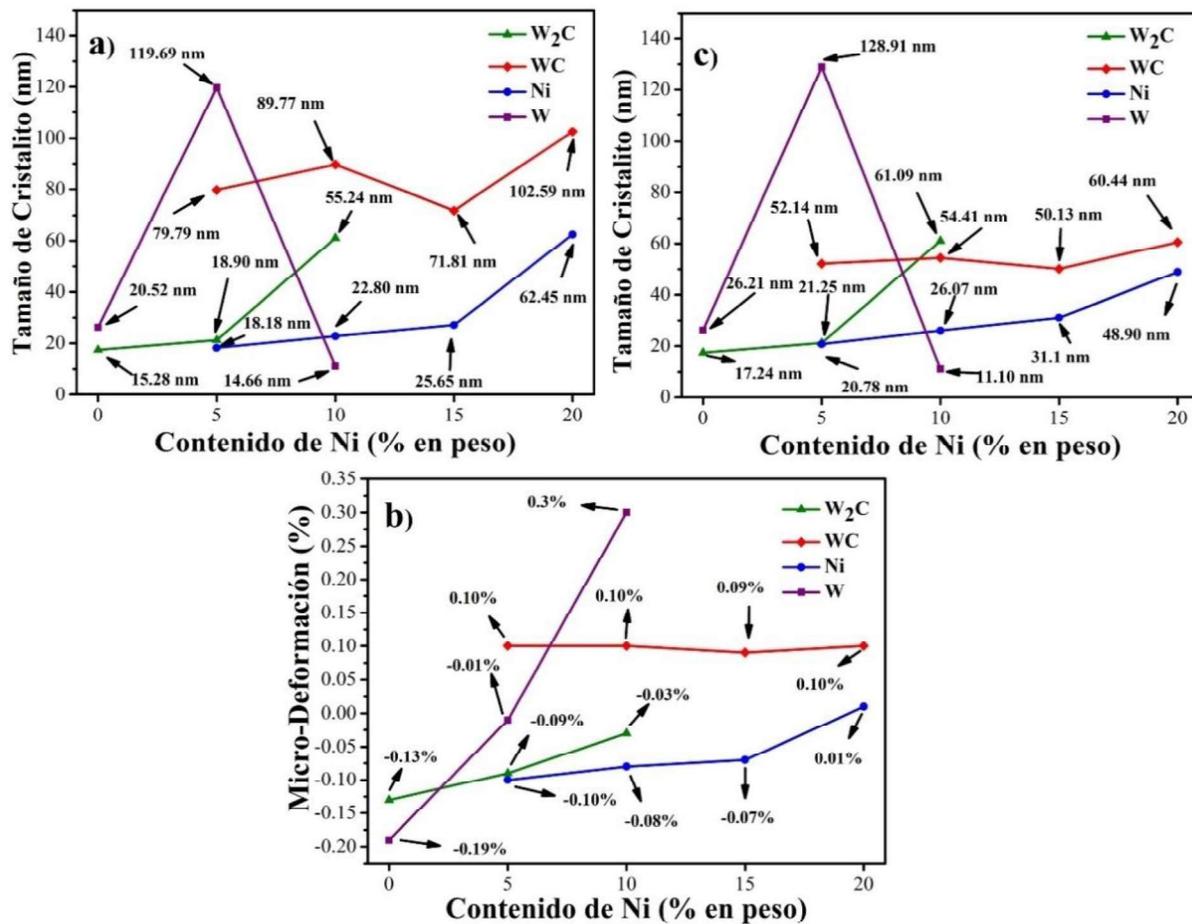


Figura 4.26. Estimación del tamaño de cristalito para el catalizador NiW-15 a) Método de Williamson-Hall-UDM y b) Método de P. Scherrer Modificado.

Los tamaños de cristalito correspondientes a cada una de las fases encontradas en los materiales de NiW se pueden observar en la figura 4.27a y 4.27c.

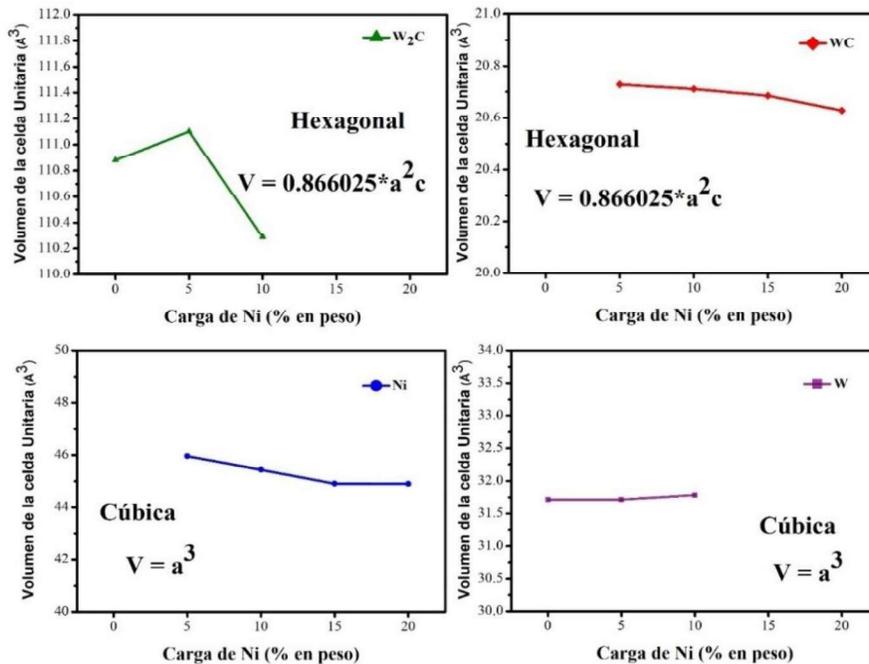
De acuerdo con los resultados obtenidos, se muestra un crecimiento en los tamaños de cristalito para la fase de WC, este incremento está relacionado con las micro deformaciones por la adición del Ni en la red cristalina del material tal como se observa en la figura 4.27b. Este mismo comportamiento es observado en la fase correspondiente al  $W_2C$ . Sin embargo, los cristalitos de W aumentan considerable del catalizador NiW-0 al NiW-5, este incremento de cristalitos no esta relacionado directamente con la concentración de W en los catalizadores. El crecimiento de estos cristales se atribuye principalmente a la introducción de otras matrices de cristales de las otras fase.

Por otra parte, el crecimiento de los cristales de la fase de Ni es una función del aumento de las cargas de Ni en los catalizadores de la serie de NiW



**Figura 4.27.** Tamaños de cristalito calculados a través del método de a) Williamson-Hall, b) micro-deformaciones obtenidas a través del método de Williamson-Hall y c) método de P. Scherrer modificado en función con la carga de Ni para serie de materiales de NiW.

En la figura 4.28 se muestra el comportamiento del volumen de las celdas unitarias en función con el aumento de las cargas de Ni. Se observa que el aumento del tamaño de cristalito de la fase de Ni no está relacionado con las deformaciones de la celda unitaria debido a que el volumen de la celda unitaria de la fase de Ni disminuye con el aumento de Ni en los catalizadores de NiW. Esta afirmación se puede confirmar con las microdeformaciones en la figura 4.27b. Por lo tanto, el aumento del cristalito de la fase de Ni es atribuida a las aglomeraciones de fase en los catalizadores.



**Figura 4.28.** Volumen de las celdas unitarias presentes de las fases presentes en los catalizadores de NiW.

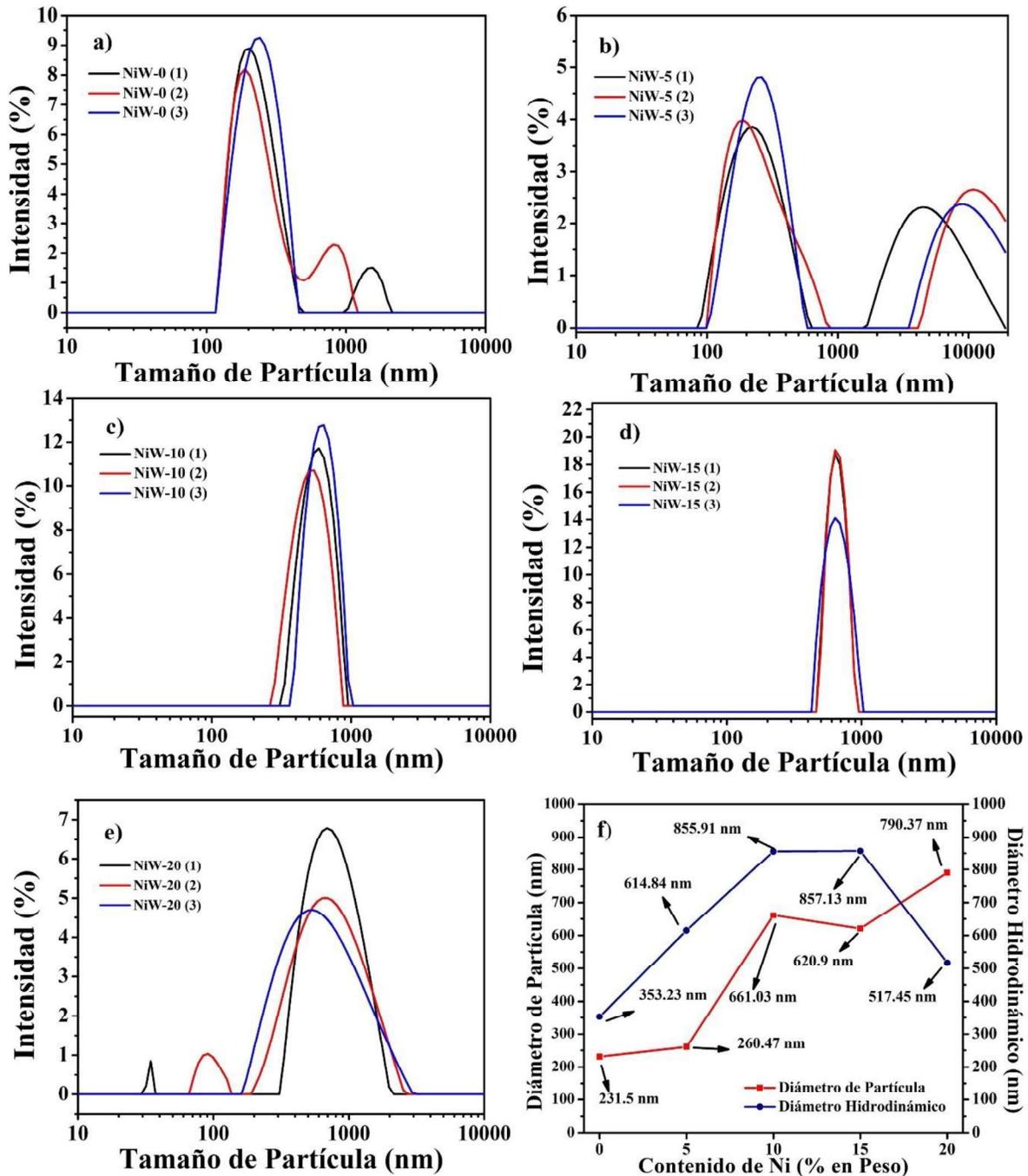
#### 4.2.3 Determinación de la distribución de los tamaños de partícula

Los resultados de la figura 4.29 muestran una distribución de tamaños de partículas en un rango de 100 nm a 1,000 nm, sin embargo, se pueden apreciar tamaños de partículas menores a 100 nm y partículas con tamaños superiores a 1,000 nm, siendo estas últimas con menores intensidades. Es decir, la cantidad de partículas menores a 100 nm y mayores a 1,000 nm son muy pocas.

En el anexo C se muestran las propiedades ópticas requeridas para la determinación de la distribución del tamaño de partícula.

En la figura 4.29f se observa la variación de los tamaños de partícula con respecto al aumento de la cantidad de Ni en los catalizadores. En el caso de esta serie de materiales, se

observa que no hay una relación entre el aumento del cristalito y el diámetro de las partículas. El aumento del tamaño de partículas es atribuido al aglomeramiento de níquel, tal como se puede observar en la figura 4.27.



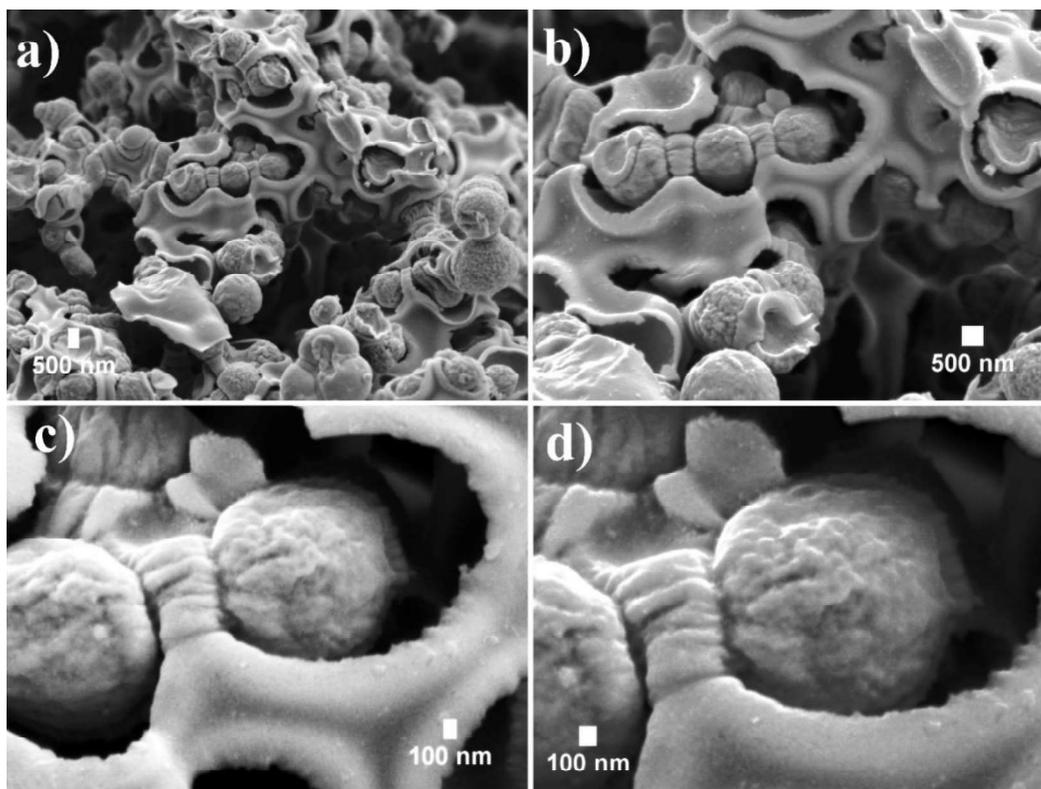
**Figura 4.29.** Distribución de tamaños de partícula correspondientes a los catalizadores de la serie NiW a) Catalizador NiW-0, b) Catalizador NiW-5, c) Catalizador NiW-10, d) Catalizador NiW-15, e) Catalizador NiW-20 y f) Tamaños promedio de partícula.

#### 4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las figuras 4.30 a la 4.35 muestran las micrografías correspondientes a la serie de catalizadores de NiW, las magnificaciones de las imágenes corresponden a 5,000x, 10,000, 30,000x y 40,000x.

La figura 4.30 muestra las micrografías correspondientes al catalizador NiW-0, en estas imágenes se pueden observar partículas esféricas que se encuentran envueltas, esta envoltura es similar a la de un molde. El molde que se observan pueden estar constituidas principalmente por el excedente de carbono que se requiere en la síntesis de este compuesto (véase sección 4.3.5). Por otra parte, en la figura 4.30b, a la 4.30d se observan partículas diminutas cubriendo la superficie del material. Además, en el interior de la envoltura se pueden apreciar algunas cavidades.

**Figura 4.30.** Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-0 con resoluciones

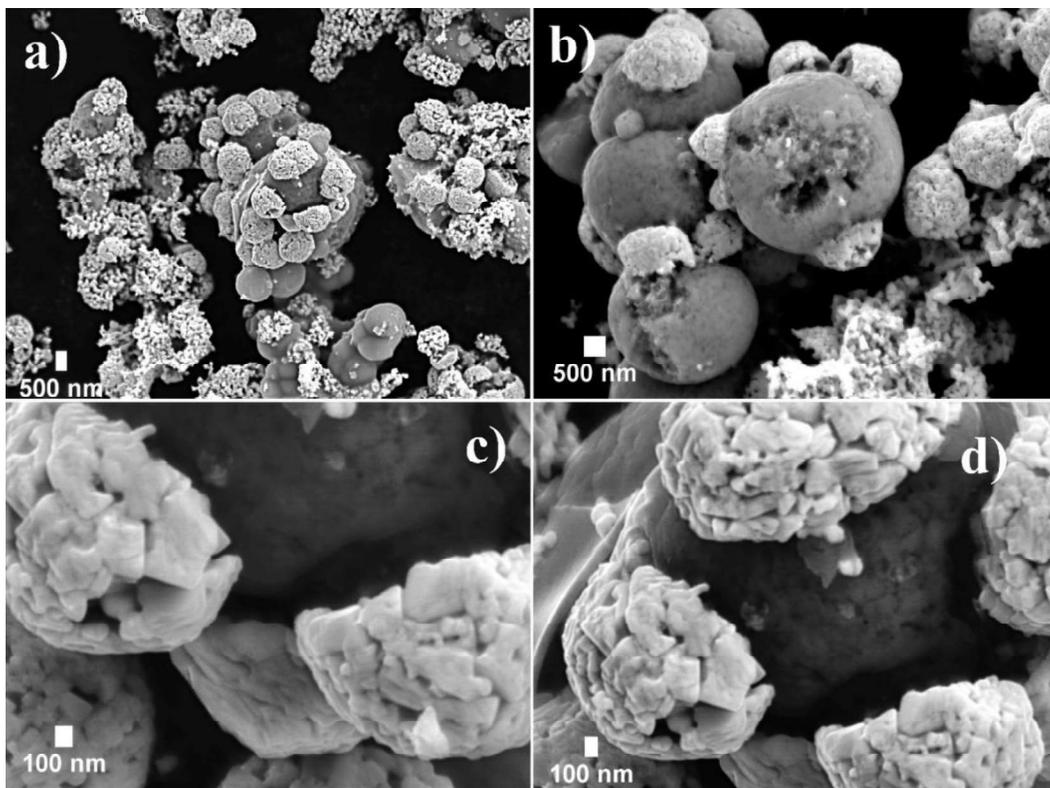


de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.

Las micrografías correspondientes al catalizador NiW-5 con magnificaciones de 5,000x, 10,000x, 30,000x y 40,000x se presentan en la figura 4.31.

En estas imágenes se pueden observar que los moldes de las envolturas presentes en el catalizador NiW-0 desaparecen completamente. La eliminación de esta envoltura se puede atribuir al incremento de los átomos de oxígeno en el precursor del material por la adición de la fuente de níquel, ya que el carbono y el oxígeno contenido en los precursores forman CO durante el tratamiento hidrotérmal a 800 °C, tal como se muestran en la reacción 30.

Las partículas presentes en este catalizador corresponden a partículas esféricas, y sobre la superficie de estas partículas se pueden apreciar la formación de semiesferas que están formadas por paralelepípedos irregulares y en algunos casos se observan formas similares a prismas rectangulares con lados irregulares.

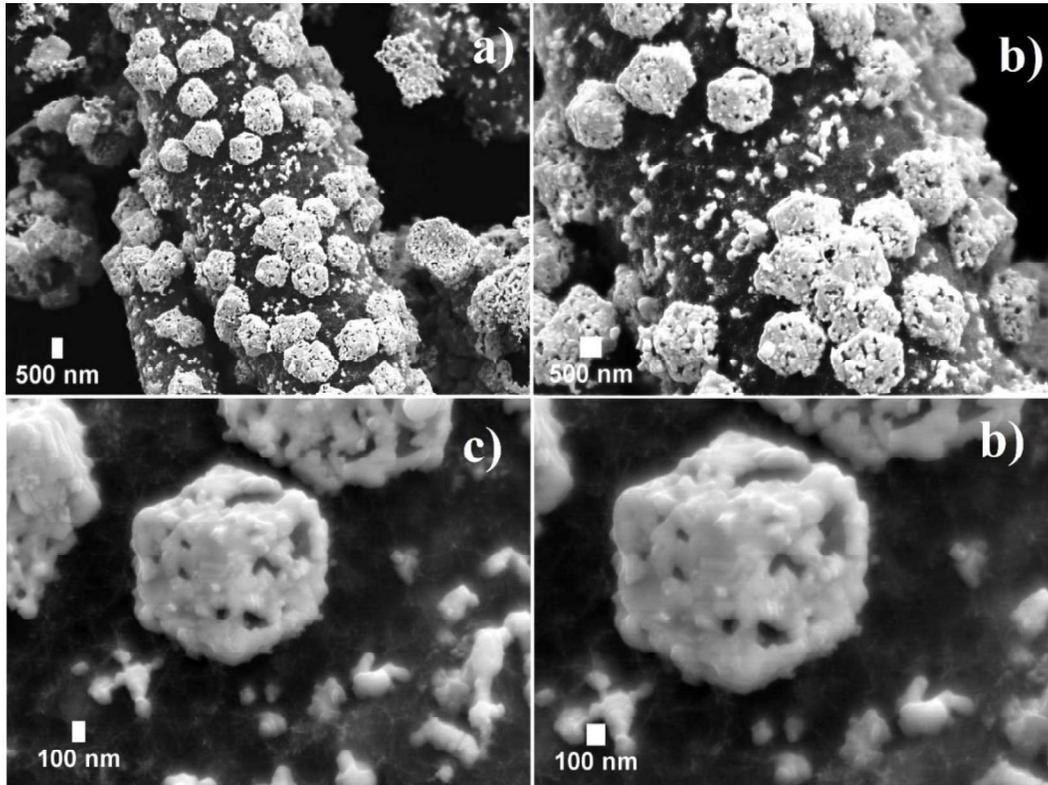


**Figura 4.31.** Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-5 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.

Las imágenes correspondientes a las micrografías del catalizador NiW-10 con magnificaciones de 5,000x, 10,000x, 30,000x y 40,000x se muestran en la figura 4.32.

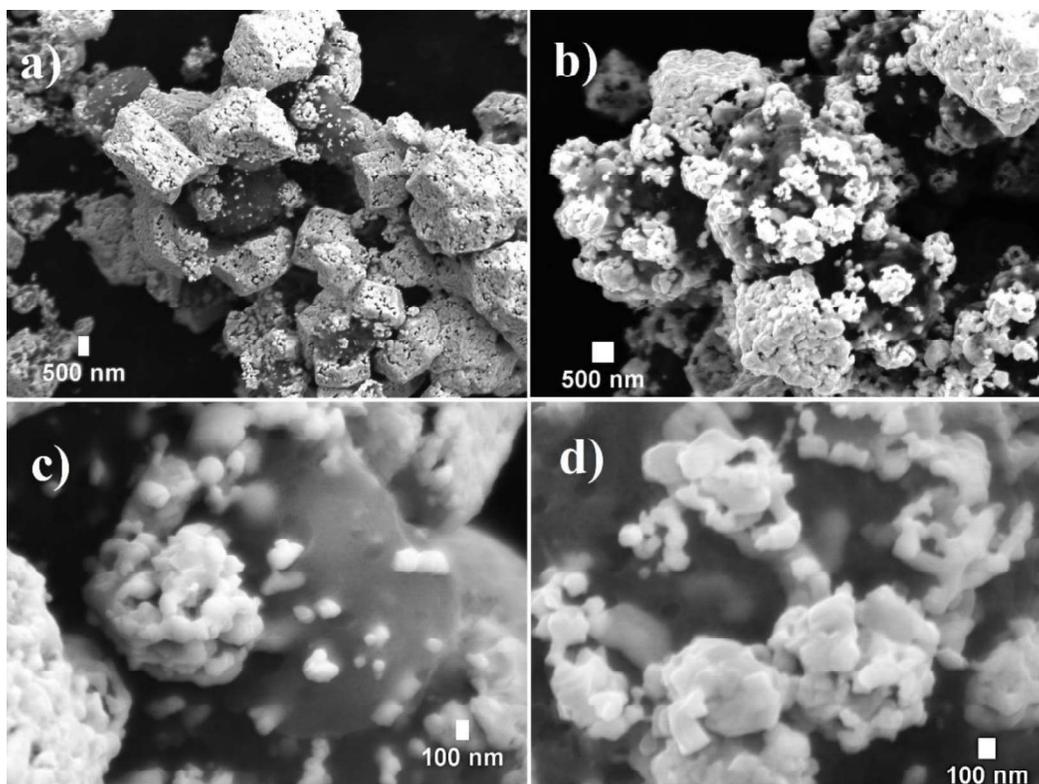
En las partículas correspondientes a este catalizador se pueden observar morfologías esféricas y cilíndricas cubiertas de partículas cúbicas bien definidas, en el caso de las partículas cúbicas se puede apreciar partículas más pequeñas con formas irregulares. Estas mismas morfologías se observan en los catalizadores de NiW-15 y NiW-20 (figuras 4.33 y

4.34. La formación de estas formas cúbicas está relacionada con el aumento de la carga de Ni en los catalizadores (véase sección 4.3.5), debido a que el níquel metálico tiene una estructura cristalina cúbica tal como se muestran en los resultados de la figura 4.20 y de la tabla 4.5. Así mismo, se pueden apreciar partículas menores a los 100 nm dispersas sobre la superficie de las partículas esféricas y cilíndricas.

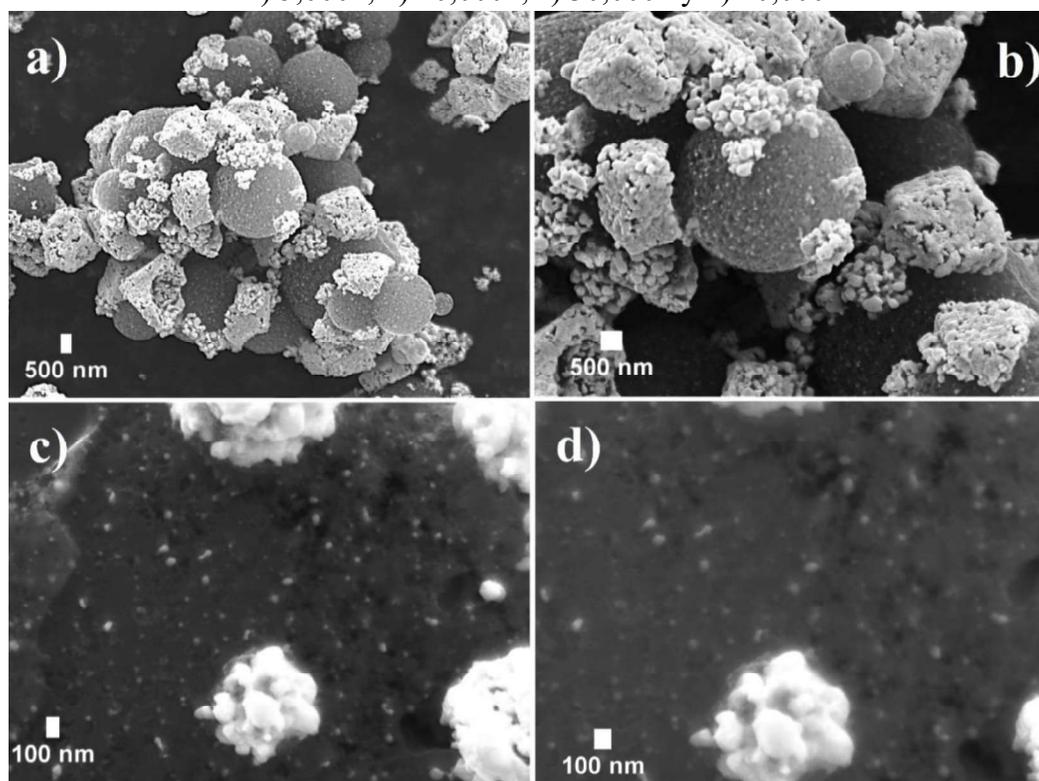


**Figura 4.32.** Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-10 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.

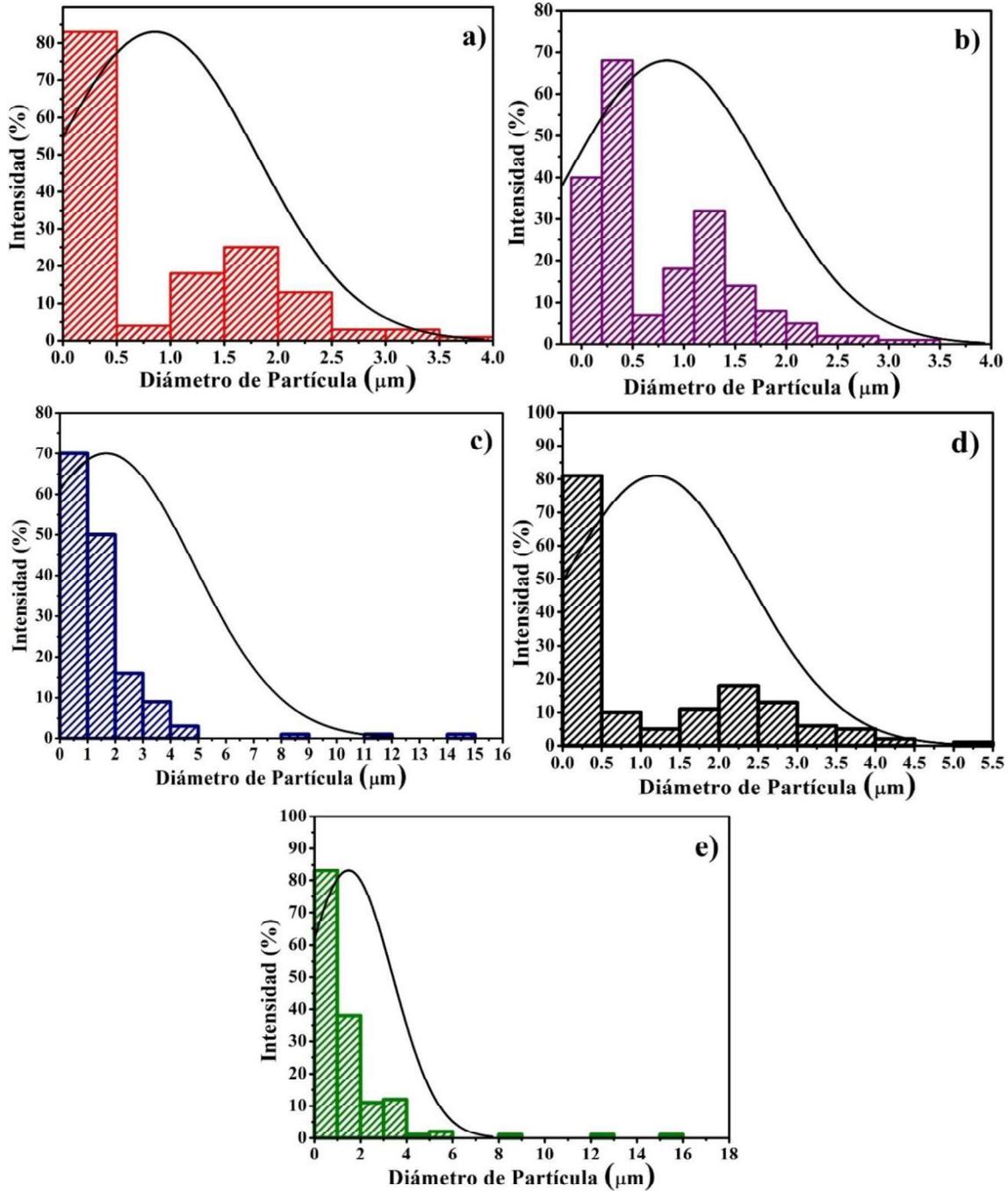
En la figura 4.35 se muestra la distribución de tamaños de partículas para la serie de catalizadores de NiW obtenidos a través de las imágenes de microscopía electrónica de barrido. De acuerdo con la distribución de tamaño de partícula se observa que el intervalo de las partículas con mayor intensidad se encuentra entre 0 y 500 nm aproximadamente tal como se obtuvo en los resultados de la figura 4.29. Las partículas con tamaños superiores a 1  $\mu\text{m}$  corresponden a las partículas esféricas y cilíndricas presentes en los catalizadores.



**Figura 4.33.** Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-15 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.



**Figura 4.34.** Micrografías SEM correspondientes a la muestra de NiW-20 con resoluciones de a) 5,000x, b) 10,000x, c) 30,000x y d) 40,000x.



**Figura 4.35.** Distribución de tamaño de partícula a través del Microscopio Electrónico de Barrido correspondientes a los catalizadores, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, b) NiW-15 y e) NiW-20.

#### 4.2.5 Análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva

En la figura 4.36 se muestra el análisis elemental del catalizador NiW-0, se puede observar que los catalizadores están constituidos principalmente de C y W. Estos catalizadores tienen dos regiones características de acuerdo con lo observado en la imagen 4.31.

La zona A corresponde a la envoltura de las partículas esféricas, cuya relación molar C/W corresponde a 3.46. De acuerdo con el trabajo reportado por Yang Hu y colaboradores en el 2019 y por Kai-Fei Wang en el 2020 [129], [130] es posible obtener la fase de  $W_2C$  con presencia de W metálico con relaciones molares  $C/W \leq 4$ . Mientras que en la zona B la relación molar es  $C/W = 1.83$ . Con esta relación molar las partículas esféricas corresponden al carbono y partículas de  $W-W_2C$ .

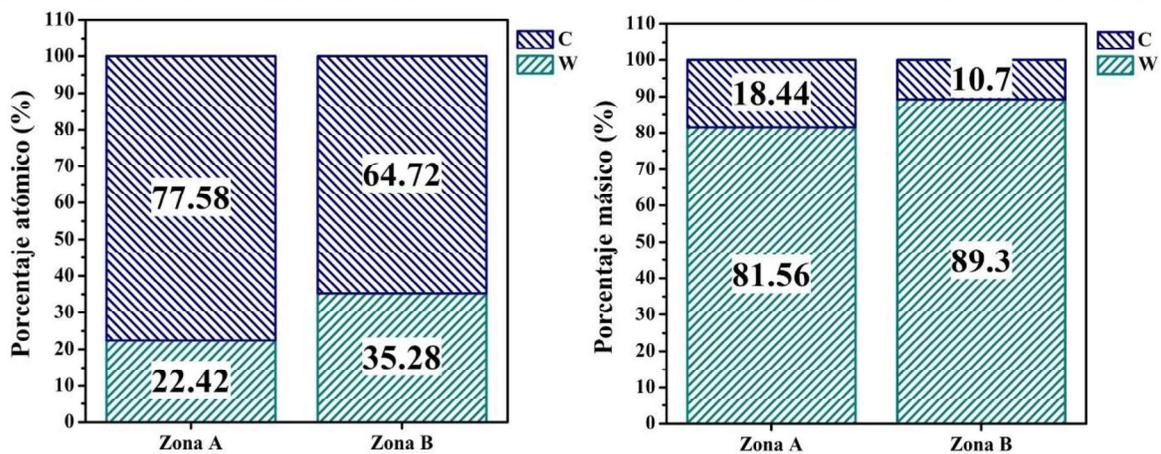
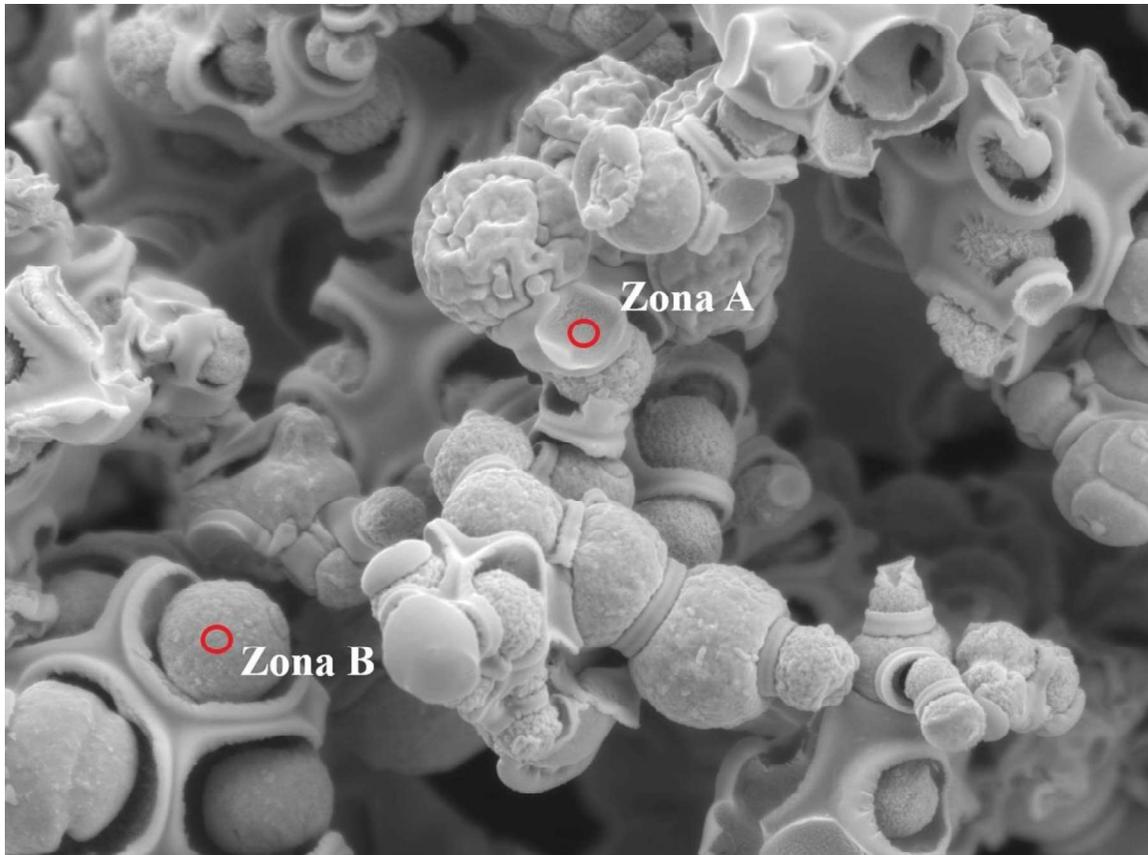


Figura 4.36. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-0.

En la figura 4.37 se muestra el análisis elemental correspondiente al catalizador NiW-5. En esta muestra se pueden apreciar dos regiones características (zona A y zona B). La zona A corresponde a las partículas esféricas cuya principal composición es de carbono. Se observa que la relación molar C/W es de 13.14, mientras que en la zona B la relación molar C/W es de 4.13. De acuerdo con trabajo reportado por Zhiwei Liu y colaboradores en el 2018 [131], es posible la formación de mezclas de  $W_2C$  y WC con

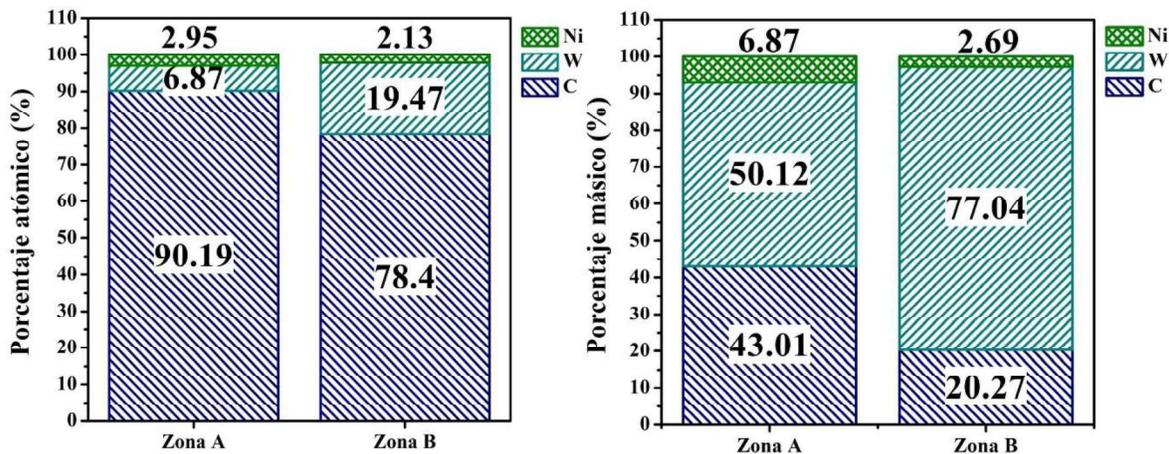
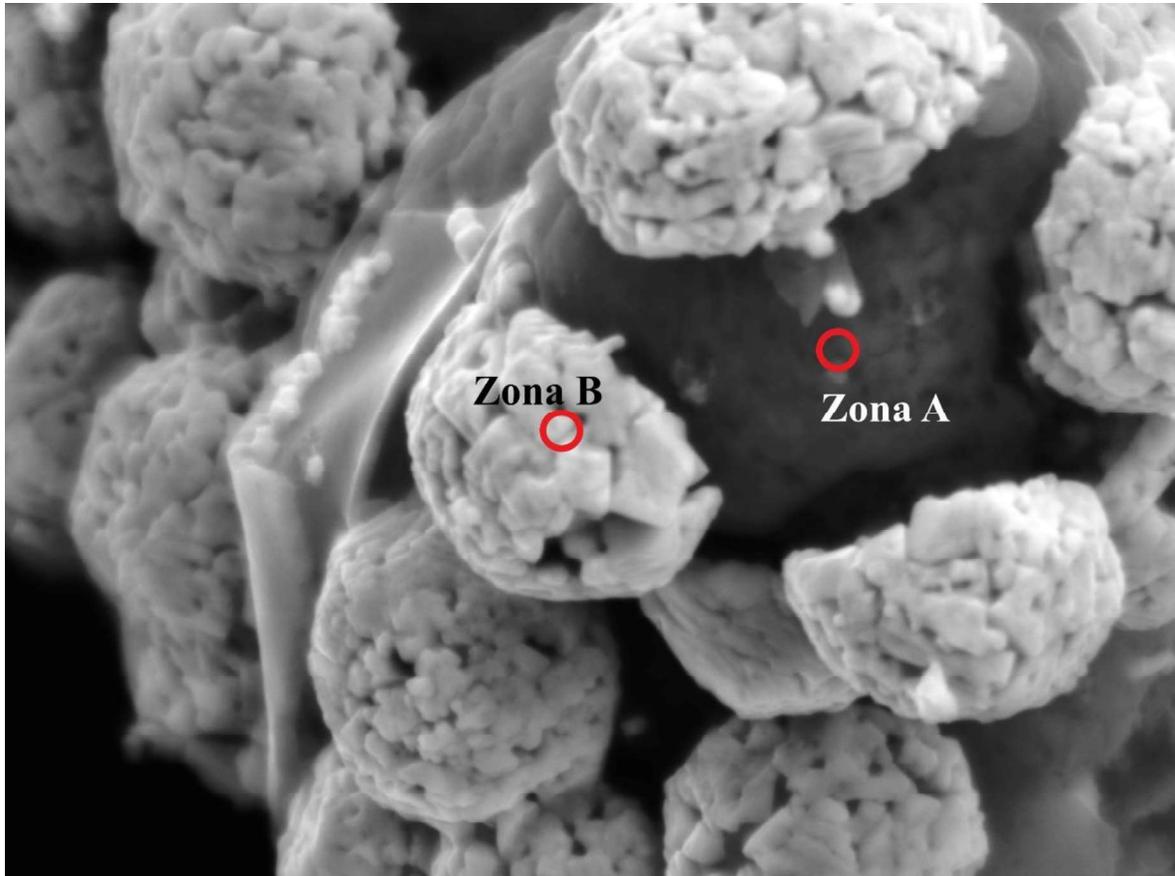


Figura 4.37. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-5.

relaciones molares de  $C/W \geq 4.0$ . En la sección B la concentración de las fases metálicas es mucho mayor que en la sección A.

En las figuras 4.38, 4.39 y 4.40 se muestran las composiciones elementales para los catalizadores de NiW-10, NiW-15 y NiW-20 respectivamente. En estas imágenes se observó un comportamiento similar con los que se muestran en la figura 4.38.

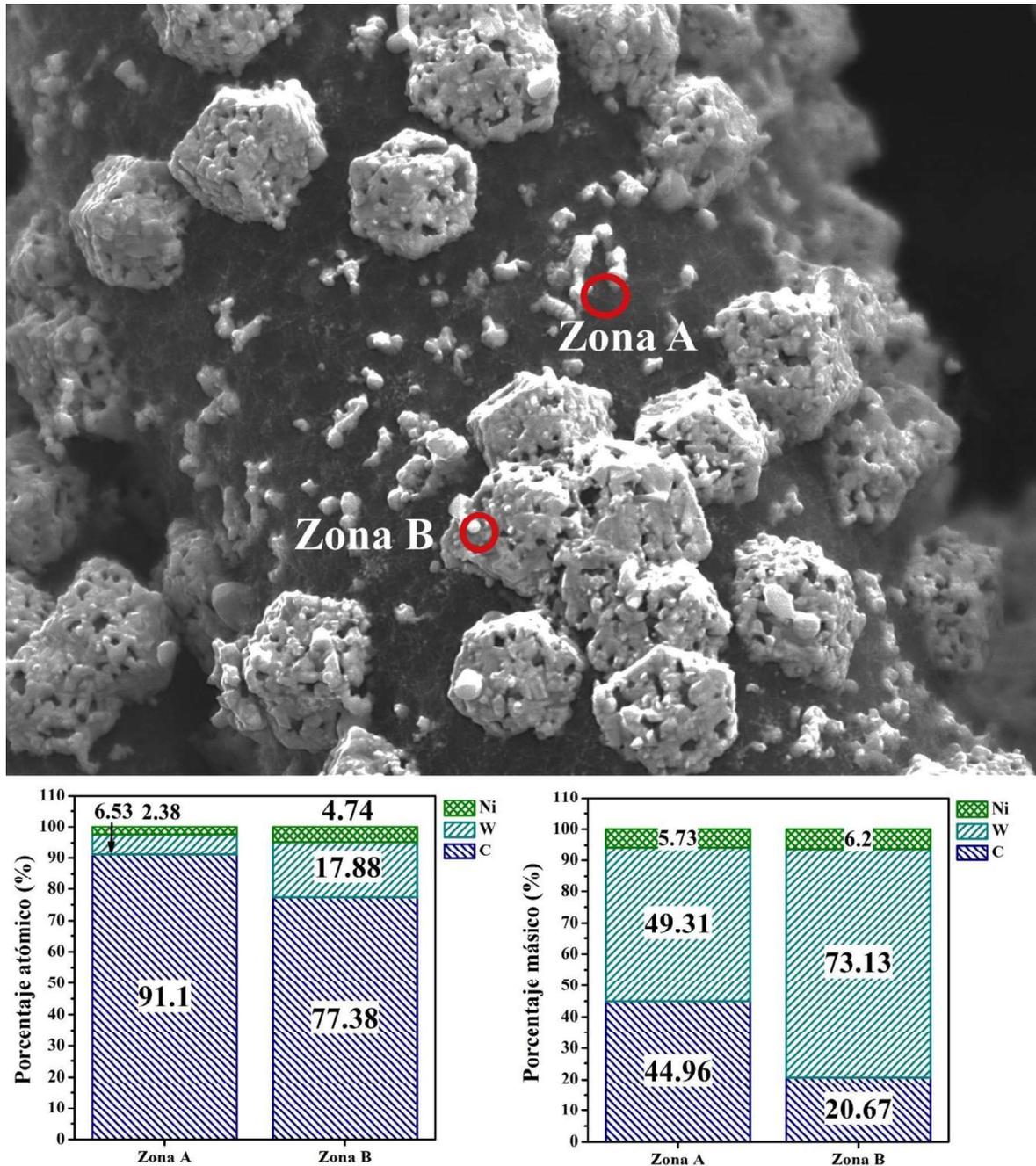


Figura 4.38. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-10.

Las relaciones molares C/W en la zona A para los catalizadores con cargas de Ni de 10, 15 y 20% en peso son 13.95, 17.88 y 15.70, respectivamente; por lo que en esta sección las partículas esféricas están compuestas por carbono y por trazas de la fase WC. En la zona B las relaciones molares C/W corresponden a 4.32, 4.02 y 4.51, respectivamente. La fase WC se puede obtener en un rango de 4.0 a 5.0 para la relación molar C/W de acuerdo a lo reportado por Zhiwei Liu y colaboradores [131].

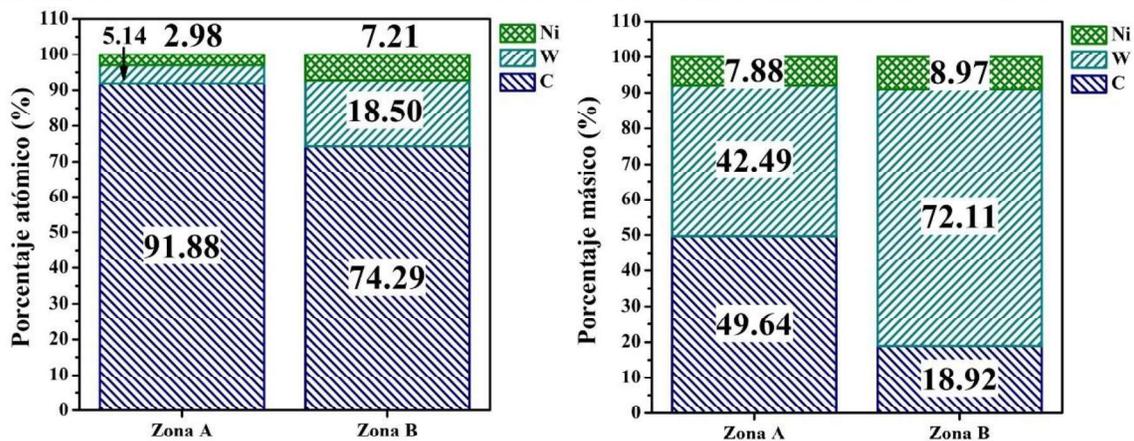
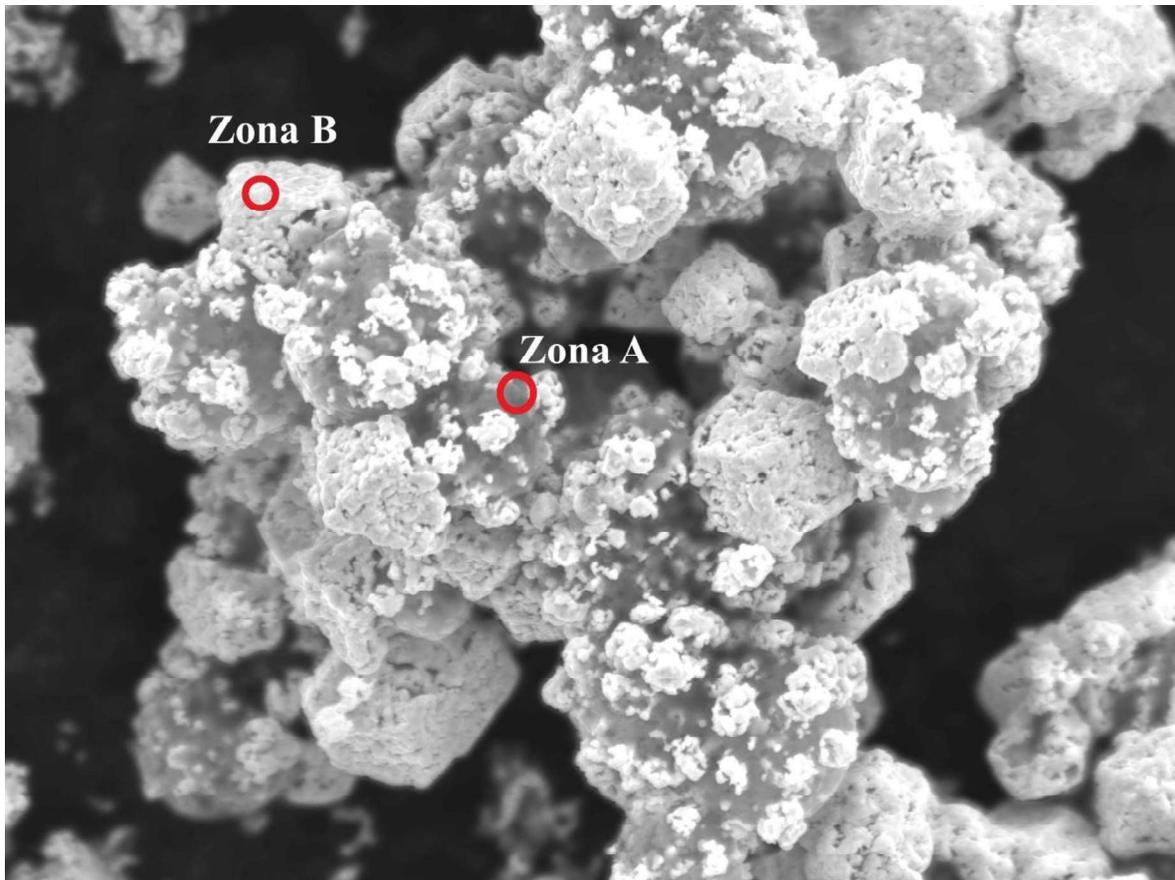
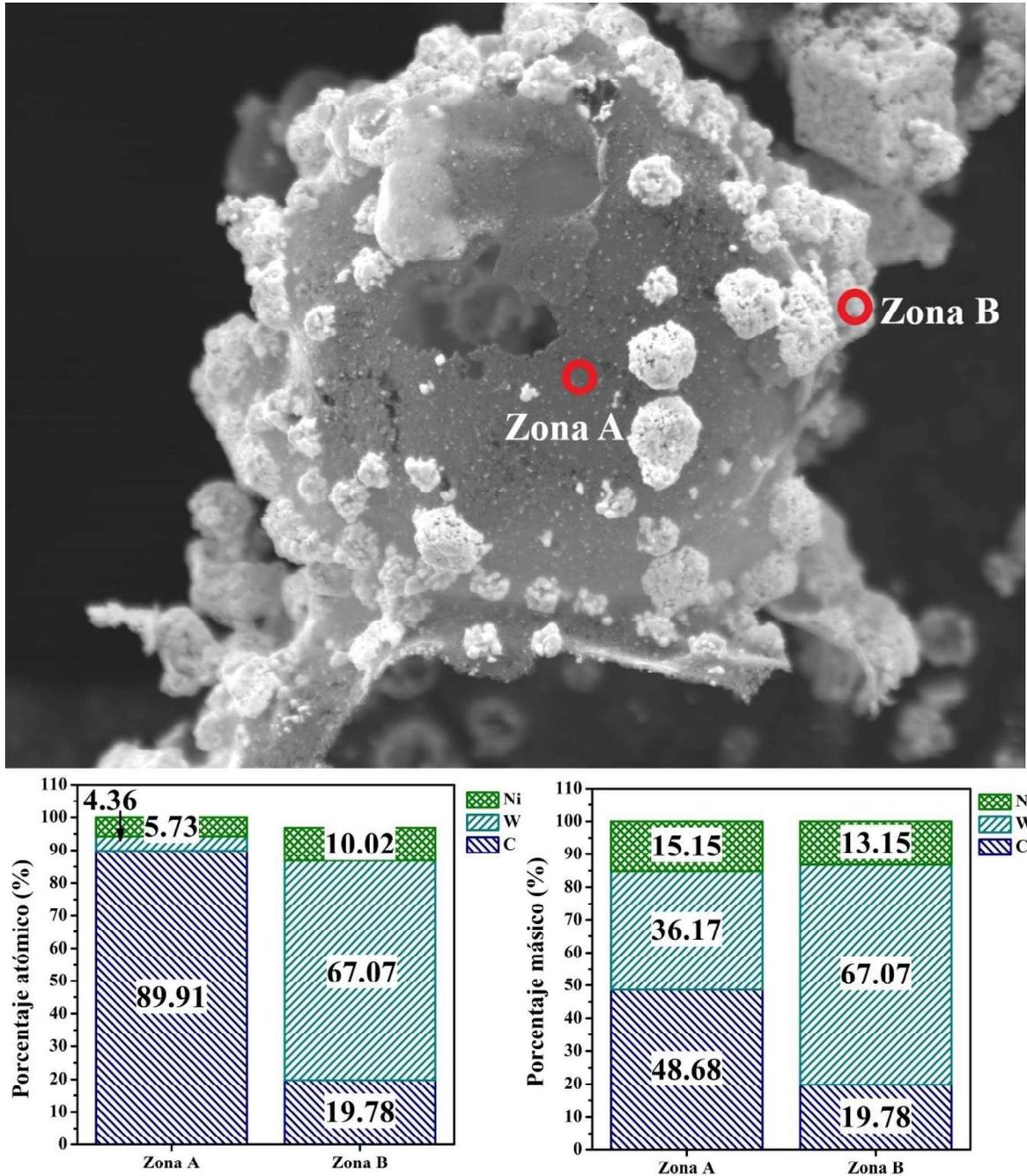


Figura 4.39. Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-15.



**Figura 4.40.** Análisis SEM-EDS correspondiente a la muestra NiW-20.

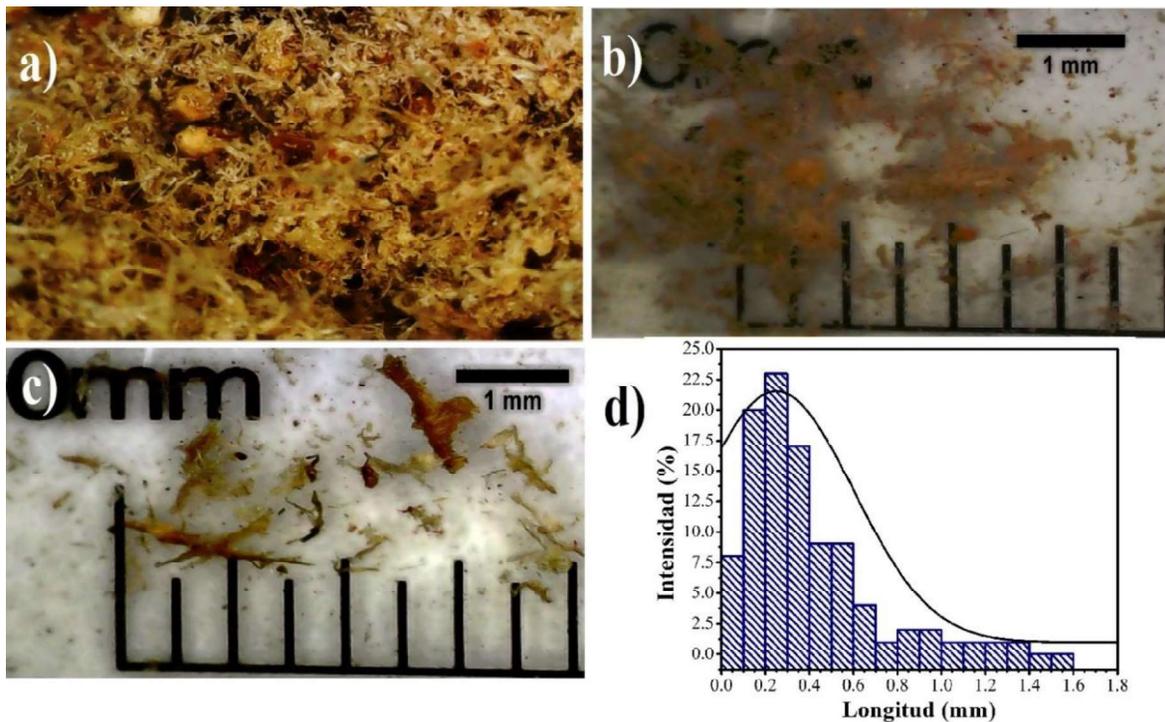
### 4.3 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores de NiMo y NiW

#### 4.3.1 Caracterización de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica utilizada como materia prima en la obtención de biocrudo a través del proceso de licuefacción hidrotermal se muestra en la figura 4.42. La biomasa corresponde a un producto derivado de Pino empleado en la fabricación de muebles de

madera, las muestras recolectadas se consideran como desechos denominados “Aserrín”. La materia prima fue donada por la empresa “*Mueblería Rio Blanco S.A*”.

De acuerdo con las imágenes correspondientes a la biomasa en la figura 4.41a a la 4.41c, se pueden observar partículas en forma de fibras, atribuidos al tratamiento sometido de la madera para la fabricación de muebles. En la figura 4.41d se observan diferentes tamaños de partícula en la muestra, por lo que se realizó un análisis de distribución de tamaños empleando el software imagen J para determinar las longitudes. El promedio de las longitudes de las fibras es de 0.36 mm. En la sección 2.3.1 se mencionó que el tamaño de partícula de la biomasa es un factor importante en el rendimiento para la separación de los polisacáridos contenidos en la biomasa. Con tamaños de partícula menores a los 0.5 mm se obtienen mejores rendimientos de separación en la madera blanda [61].



**Figura 4.41.** a) Muestra de biomasa, b) Partículas de biomasa, c) Partículas de biomasa y d) Distribución de tamaño de las partículas de biomasa.

En la tabla 4.7 se muestra la composición química correspondiente a la biomasa lignocelulósica empleada como materia prima en la obtención del biocrudo. Los compuestos contenidos en la biomasa fueron analizados a través de distintas metodologías establecidos por ASTM. Con el objetivo de tener un resultado verídico en los análisis de la composición química, se hizo una sextuplicación de cada uno de los parámetros analizados.

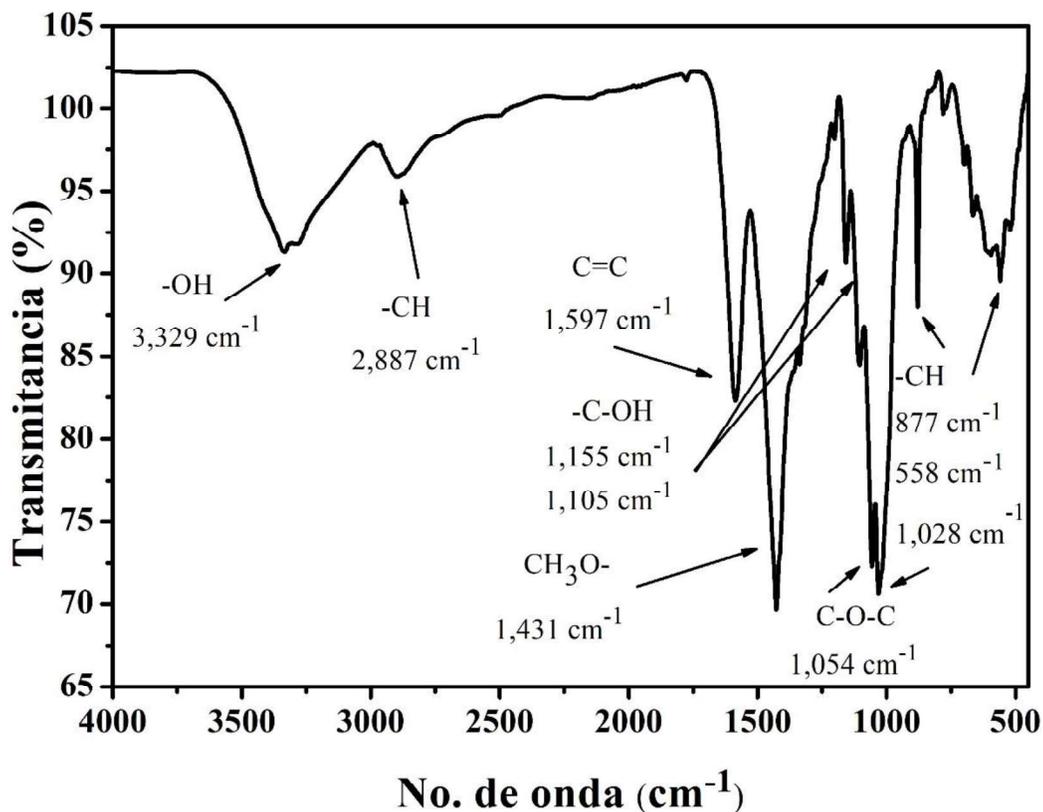
De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa un óptimo contenido de lignina y de celulosa, los cuales pueden ser aprovechados para la obtención de hidrocarburos lineales e hidrocarburos aromáticos que pueden ser aprovechados como combustibles alternos [132].

**Tabla 4.5.** Composición química de la biomasa lignocelulósica (Aserrín de pino)

Análisis	Humedad (%)	Cenizas (%)	Extraíbles (%)	Lignina (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)*	Holocelulosa (%)	Total (%)
1	9.55	0.52	13.88	25.67	51.44	8.49	59.93	100
2	9.38	0.51	13.49	25.24	50.69	10.08	60.76	100
3	9.72	0.50	13.55	25.83	50.13	9.99	60.11	100
4	9.81	0.50	13.01	25.24	50.91	10.34	61.25	100
5	9.66	0.50	13.42	25.46	50.16	10.45	60.61	100
6	9.95	0.51	13.45	25.64	51.30	9.10	60.39	100
Promedio	9.68	0.51	13.47	25.51	50.77	9.74	60.51	100

\*Holocelulosa = Celulosa + Hemicelulosa

El espectro de infrarrojo correspondiente a la muestra de aserrín previo al pretratamiento alcalino (proceso de Kraft) se muestra en la figura 4.42. Se pueden observar estiramientos correspondientes a los grupos -OH a  $3,329\text{ cm}^{-1}$ , estos grupos son característicos de la celulosa, lignina y de la hemicelulosa. A  $2,887\text{ cm}^{-1}$  se muestran los grupos funcionales con estiramiento -CH correspondientes a los grupos metilo y metileno. La banda de  $1,597\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramiento C=C propio de los compuestos derivados del benceno. A  $1,431\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda asociada al radical metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ). Las bandas que se observan en  $1,155\text{ cm}^{-1}$  y  $1,105\text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramientos C-OH, los cuales está relacionados con alquil aril éter. La banda correspondiente a  $1,054\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un estiramiento C-O-C asociado al anillo de piranosa presente en glucosa (monómero de celulosa) y xilano (monómero principal de hemicelulosa). La banda a  $1,028\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una flexión -OH atribuida al etanol presente en las tres macromoléculas. Se pueden observar dos bandas asociadas con las vibraciones de deformación de los enlaces C-H del anillo aromático a  $877\text{ cm}^{-1}$  y  $558\text{ cm}^{-1}$ .

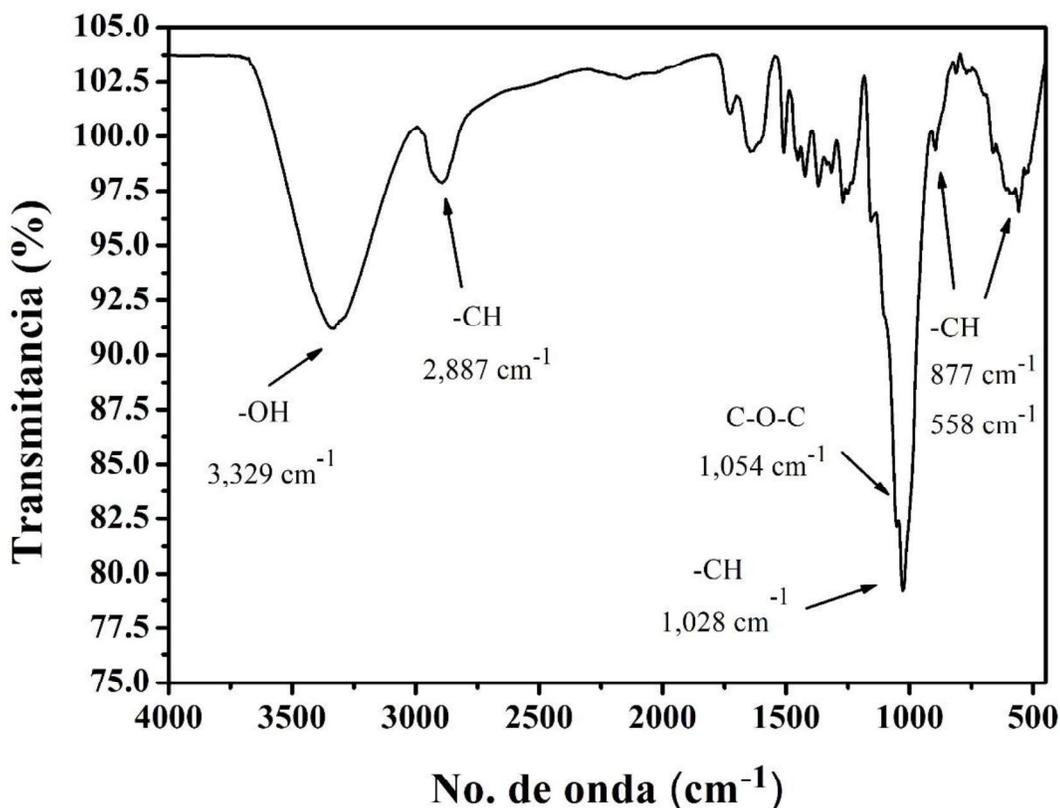


**Figura 4.42.** Espectros FTIR de biomasa lignocelulosica.

#### 4.3.2 Pretratamiento por hidrólisis alcalina de la biomasa lignocelulósica (Proceso de Kraft)

La figura 4.43 muestra el espectro correspondiente a los sólidos recuperados del pretratamiento de la biomasa. Durante el proceso de digestión la lignina se fragmenta y los carbohidratos se disuelven y se convierten en ácidos de bajo peso molecular. Por otra parte, el xilano presente en la hemicelulosa (principal componente de la madera dura) no se puede degradar, por lo cual queda intacto en la biomasa, este efecto se puede observar en las bandas relacionadas con el anillo de piranosa localizado a  $1152\text{ cm}^{-1}$  en los sólidos recuperados [133].

Frederick reportó [133] que la lignina y el polisacárido está directamente relacionada con el entorno del pH. Para  $\text{pH} > 12,5$ , los grupos fenol se ionizan y las moléculas de lignina se vuelven solubles, formando estructuras compactas y esféricas. A un pH intermedio ( $12.5 < \text{pH} < 11.5$ ) hay una disolución parcial de la lignina que se asocia en cadenas voluminosas y sin forma.



**Figura 4.43.** Espectros FTIR de sólidos recuperados del proceso de pretratamiento.

La Figura 4.44a muestra el espectro infrarrojo correspondiente al licor negro. La banda ancha a  $3,300\text{ cm}^{-1}$  indica el estiramiento de grupos -OH, los cuales corresponde a compuestos fenólicos, alcoholes y agua. La banda a  $2,922\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el estiramiento -CH, se observa una superposición con la banda asociada al grupo OH. La banda de  $1,630\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un estiramiento del enlace C=O propio de las cetonas no conjugadas. La banda de  $1,277\text{ cm}^{-1}$  generalmente se asocia con el guayacilo. La banda que se muestra en  $1,043\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración de deformación C-O de alcoholes primarios y secundarios, aromáticos y éteres. Se pueden observar dos bandas asociadas con las vibraciones de deformación de los enlaces C-H del anillo aromático a  $845\text{ cm}^{-1}$  y  $580\text{ cm}^{-1}$  [46,47].

En la figura 4.44b se muestra el espectro de  $^1\text{H-NMR}$  del licor negro. Las señales observadas entre 1.2 y 8.4 ppm corresponden a protones; compuestos derivados de la lignina principalmente. La señal a 4.705 ppm corresponde a la señal del agua; la intensidad de esta señal es atribuida a la relación másica agua/biomasa, la cual fue de 4.22 para la separación de los componentes de la biomasa.

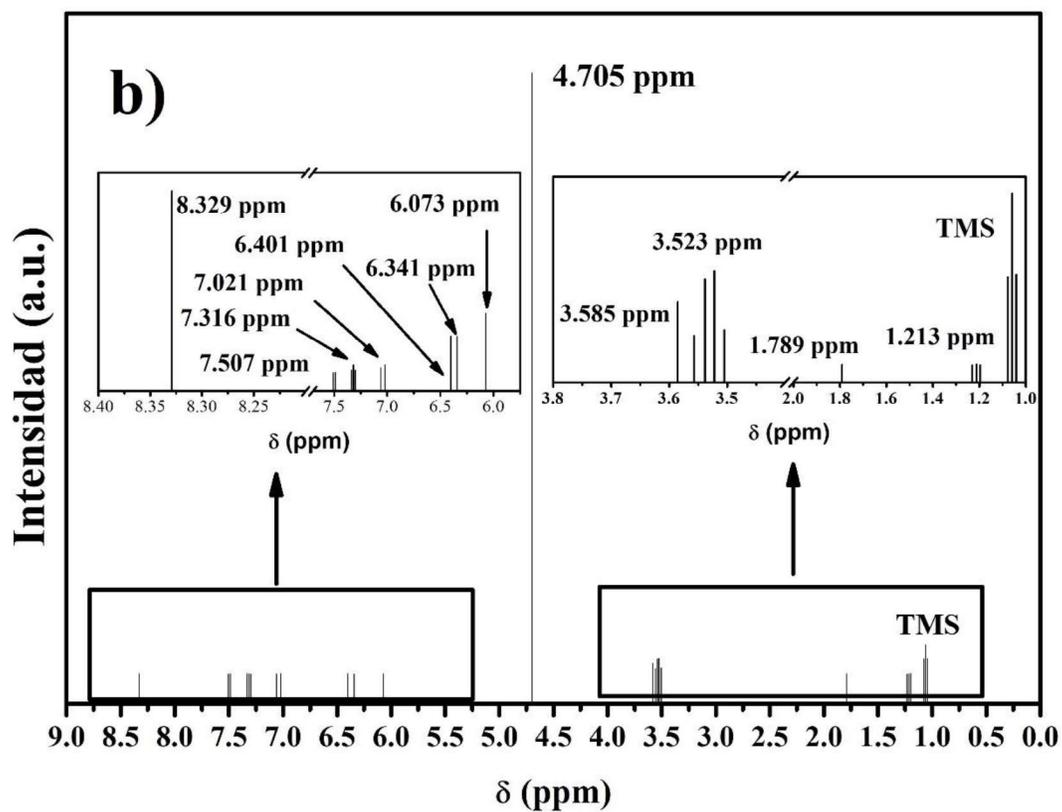
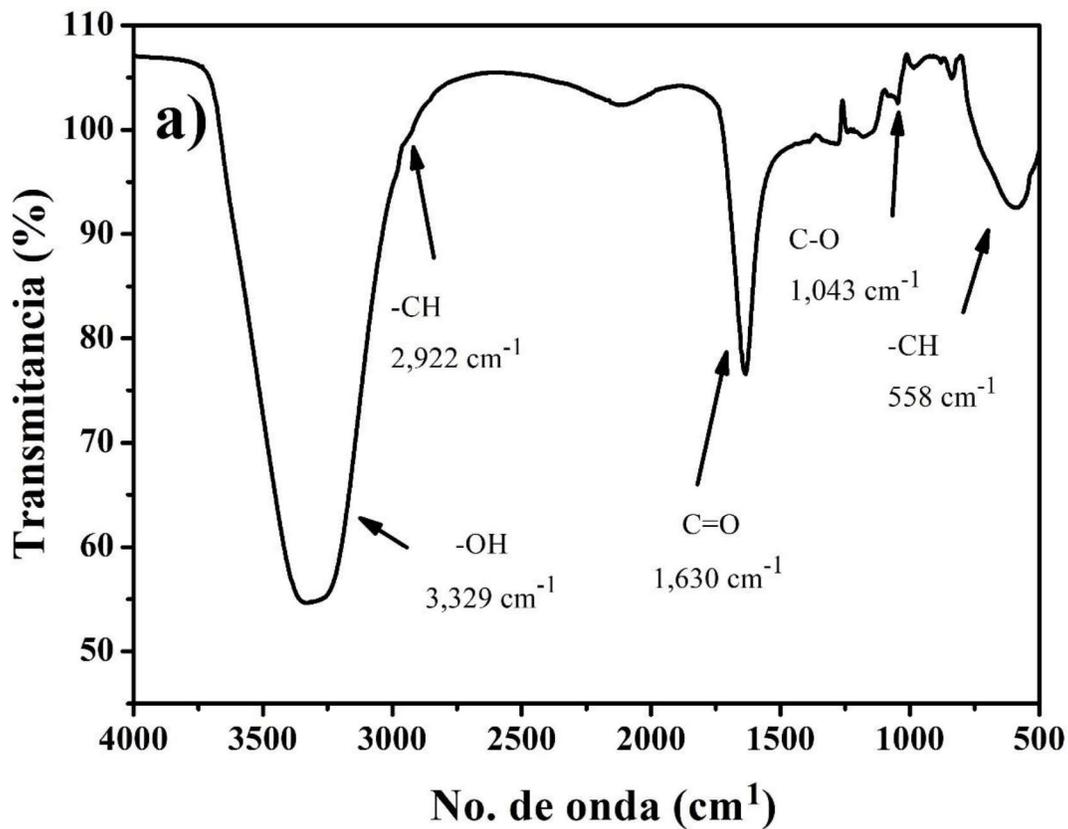
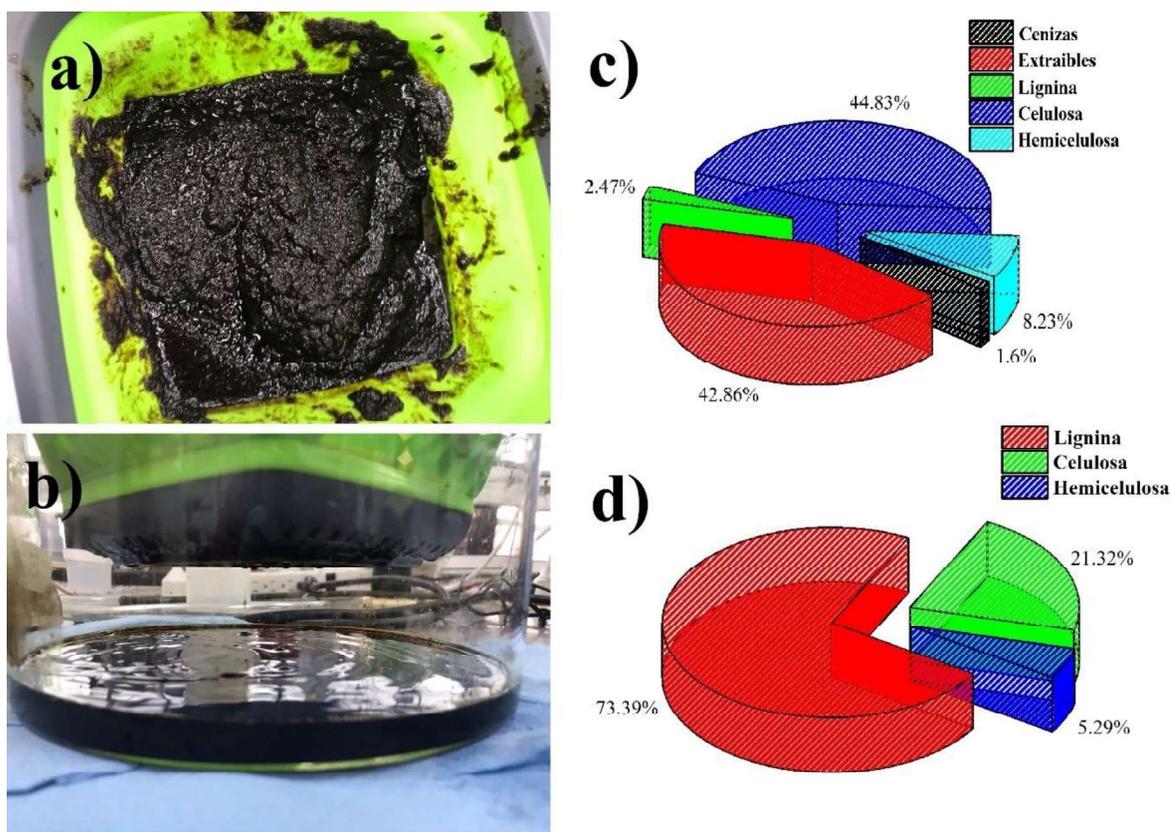


Figura 4.44. a). Espectro IR correspondiente y b) espectro  $^1\text{H}$ -RMN correspondiente al licor negro

Las señales encontradas a 1.213 y 1.789 ppm corresponden a protones alifáticos pertenecientes a esta fracción en la lignina. Mientras que las señales a 3.523 y 3.585 ppm corresponden a protones del grupo metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ), este grupo está relacionado con los 3 monómeros de la lignina, mientras que a 6.073 y 6.341 ppm se encontraron señales relacionadas con las uniones del grupo metóxido con el anillo aromático en las posiciones orto; estas señales son características de los monómeros de la lignina (Alcohol coniferílico y alcohol sinapílico). El grupo de señales encontradas entre 7.021 y 8.329 ppm corresponden a protones ligados con el fenol presente en los monómeros de la lignina.

De acuerdo con la información recopilada a través de las técnicas FTIR, RMN y análisis de la composición química de la biomasa a través de la metodología establecida por ASTM, se puede concluir que el proceso de Kraft permite la separación de los 3 principales polisacáridos presentes en la biomasa, lo que podría significar la obtención de rendimientos altos en la producción de bio-crudo. En la figura 4.45 se muestran los productos obtenidos a través del proceso de Kraft, así como la composición de cada uno de los productos.



**Figura 4.45.** a) Sólidos recuperados después del proceso de Kraft, b) licor negro, c) composición química de los sólidos recuperados y d) composición química del licor negro.

Los resultados muestran que la lignina se concentra principalmente en el licor negro, debido a que la lignina es un compuesto soluble en medios alcalinos, mientras que la celulosa y la hemicelulosa son compuestos química más estables, por lo que presentan resistencia frente al tratamiento de hidrólisis alcalina (Proceso de Kraft). Por otra parte, en la figura 4.45c se observa que la composición de sustancias extraíbles se incrementa hasta alcanzar una composición superior al 40% en masa, compuesta principalmente por el NaOH y sustancias solubles en agua caliente. En la tabla 4.8 se muestra el porcentaje de remoción de los polisacáridos en la biomasa.

**Tabla 4.6.** Porcentajes de extracción de los polisacáridos contenidos en la biomasa

Compuestos	Porcentajes de Extracción	Valor de Referencia
	(%)	(%)
Celulosa	13.21	≤70%
Lignina	90.4	60-80%
Hemicelulosa	17.08	-----

Los valores de la tabla 4.8 sugieren que el proceso de Kraft es ideal para la ruptura del sello de lignina presente en la biomasa (véase figura 2.1), cuya función es mantener la estabilidad mecánica-estructural de la biomasa. Los porcentajes de extracción de celulosa y hemicelulosa son relativamente bajos, atribuido a la estabilidad química de los monómeros. La fracción de celulosa extraída pertenece a la región amorfa, donde es más fácil provocar la ruptura de polisacárido.

#### 4.4 Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo y NiW

Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de las de series de catalizadores de NiMo y NiW muestran la formación cuatro grupos principales de compuestos, los cuales fueron cuantificados a través de la metodología descrita en la sección 3.2.1.

##### 4.4.1 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores de NiMo

La evaluación de la actividad catalítica correspondiente a la serie de catalizadores de NiMo con tiempos de reacción de 60 y 45 min se muestra en las figuras 4.46 y 4.47. En estos diagramas muestran el efecto del contenido de Ni en las reacciones de HTL de la biomasa

lignocelulósica. Adicionalmente se realizó una serie de pruebas, las cuales consisten en evaluar el desempeño de la reacción de HTL sin catalizador.

En la figura 4.46 se puede observar el rendimiento de la reacción a 60 min. De acuerdo con la cuantificación de los cuatro pseudocompuestos se puede apreciar una tendencia ascendente para los aceites pesados, compuestos gaseosos y sólidos (coque), este comportamiento se atribuye a un incremento en la producción de estos compuestos en los catalizadores con cargas de Ni de 0 a 15% en peso. Sin embargo, en el catalizador NiMo-15 se observa un descenso en la producción de gases debido a que este catalizador consume mayor cantidad de H<sub>2</sub> para la formación de aceites pesados a través del hidro craqueo de la molécula de la biomasa. Este comportamiento observado es atribuido a la capacidad del Ni para la ruptura de los enlaces C-C y C-O presentes en la biomasa, y a la capacidad del Mo<sub>2</sub>C para la desoxigenación de la molécula de la biomasa. Así mismo, con estos catalizadores, la disminución en la producción de aceites ligeros se ve favorecida por las reacciones de HBO promovidas por el Mo<sub>2</sub>C [134]–[139].

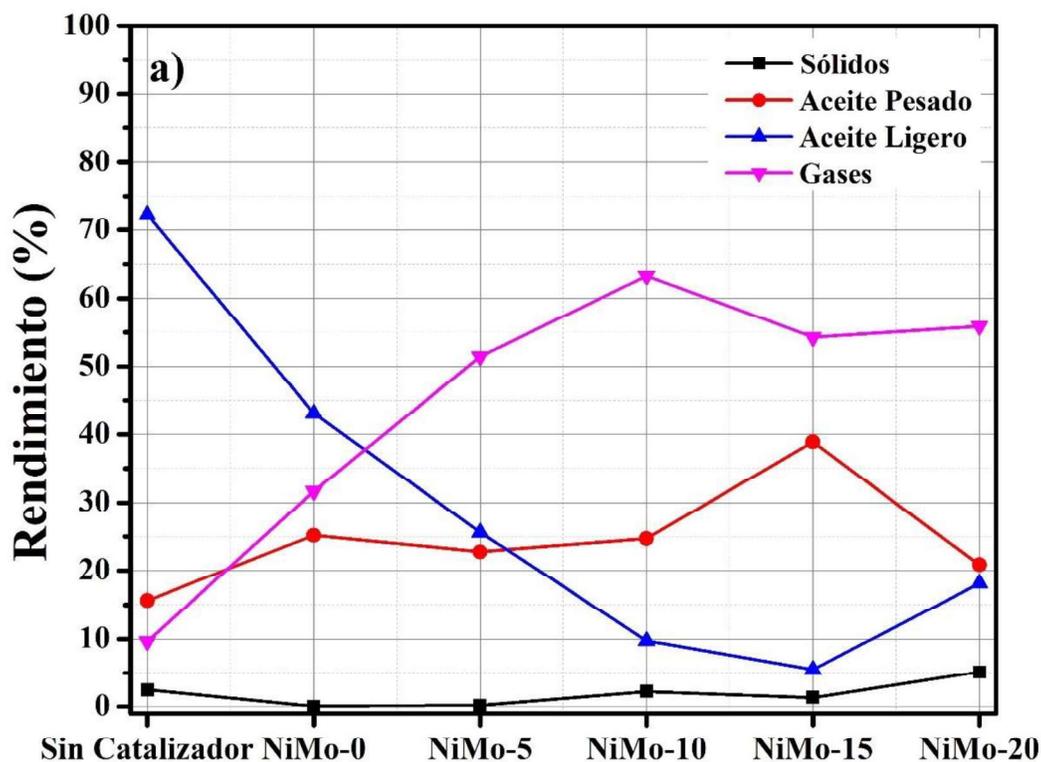


Figura 4.46. Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo con tiempos de reacción de 60 min.

Por otro lado, el catalizador NiMo-20 presenta tasas de producción de aceite pesado similares a la prueba sin catalizador, mientras que el aumento en la formación de coque y de aceites ligeros se atribuye a que el aumento Ni a esta concentración favorece las reacciones donde se promueven mayormente la ruptura de los enlaces C-C, mientras que las reacciones HBO se promueven en menor proporción debido a la disminución en la concentración del Mo<sub>2</sub>C, por lo que H<sub>2</sub> no puede saturar con mayor facilidad las cadenas de C-C, lo que provoca el aumento de coque y de aceites ligeros oxigenados.

Los resultados obtenidos de la evaluación con 45 min de reacción se muestran en la figura 4.47. En este caso, la producción de aceites pesados tiene un comportamiento similar que la serie de reacciones de 60 min. No obstante, la producción de estos aceites es mayor que en la serie de reacciones a 60 min, debido a que a mayores tiempos de reacciones se favorece la formación de moléculas más ligeras. Por lo que la fracción correspondientes a los aceites ligeros presentan las tasas más altas de producción en esta serie de reacciones a 45 min, mientras que la formación de residuos sólidos es menor en comparación con la serie de reacciones a 60 min.

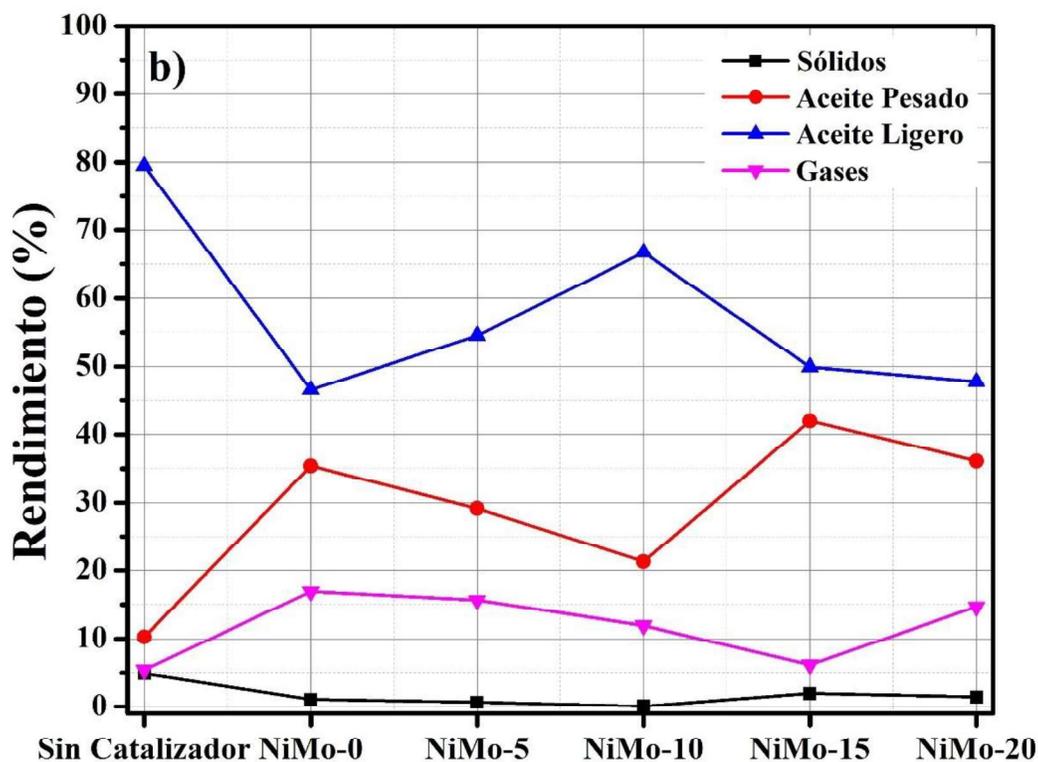


Figura 4.47. Evaluación catalítica de los catalizadores NiMo con tiempos de reacción de 45 min.

4.4.2 Evaluación catalítica de la serie de catalizadores NiW

En la figura 4.47 se muestran resultados obtenidos de la evaluación catalítica para las pruebas de HTL a 60 min correspondiente a los catalizadores de NiW.

De acuerdo con estos resultados, las fracciones de productos gaseosos y los aceites pesados presentan una tendencia ascendente en función con el aumento del contenido de Ni en los catalizadores. Mientras que la producción de las fracciones de aceites ligeros y de residuos sólidos disminuye en función con el aumento de las cargas de Ni en la serie de catalizadores.

En esta serie de reacciones se puede observar que la producción de aceites ligeros no presenta cambios importantes entre las reacciones sin catalizador y con catalizador NiW-0. Los cambios en la producción en las cuatro fracciones obtenidas no superan el 3%. Este comportamiento puede ser atribuido a la envoltura observada en las imágenes de la figura 4.30, la cual impida la difusión entre reactivos y sitios activos en el catalizador; por lo que el efecto predominante en esta reacción corresponde principalmente a las condiciones de operación en el reactor.

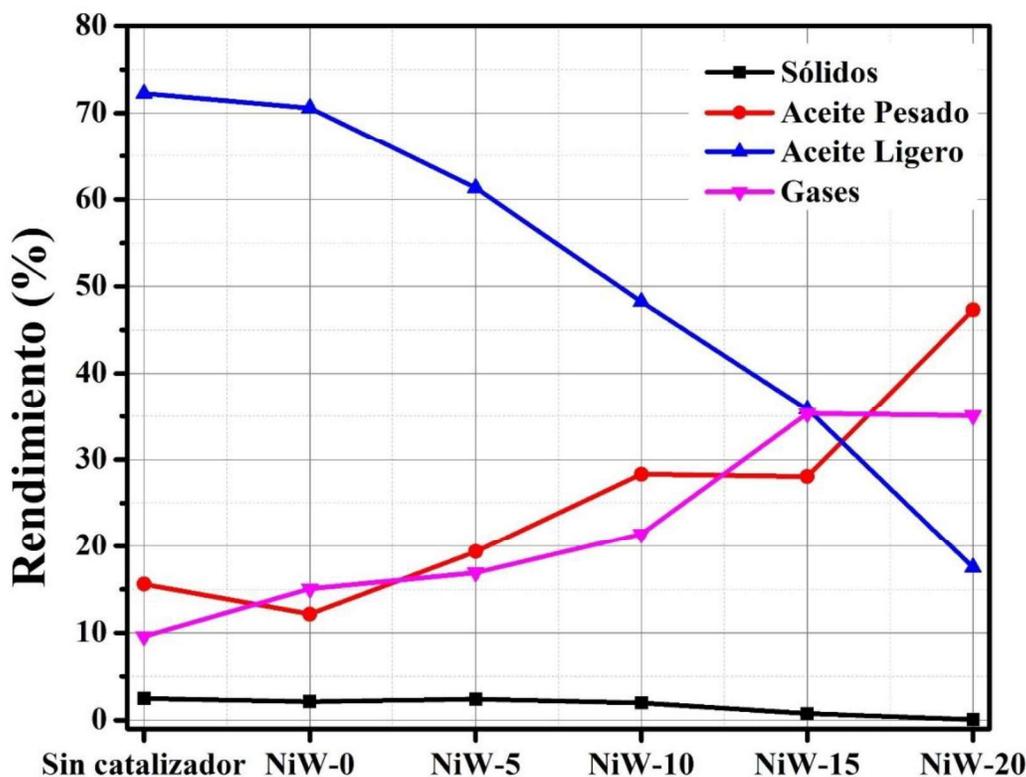


Figura 4.48. Evaluación catalítica de los catalizadores NiW con tiempos de reacción de 60 min.

En el resto de los catalizadores, las reacciones de hidrocrqueo y de HBO son promovidas por la adición de Ni en los catalizadores. Sin embargo, en la reacción correspondiente al catalizador NiW-20 la producción de aceites pesados y de gases es superior que en el resto de las pruebas; uno de los factores que se ve involucrado en este catalizador es el tamaño de partícula, debido a los tamaños de partícula reportados en las secciones 4.2.3 y 4.2.4 existe una mejor interacción entre los reactivos y los productos formados brindando una mejor tasa de producción para estas fracciones.

Los resultados obtenidos de evaluación catalítica con un tiempo de reacción de 45 min correspondiente a los catalizadores NiW se muestra en la figura 4.49. Se observa que la producción de aceites ligeros es predominante independiente de las cargas de níquel en los catalizadores. En esta evaluación no se es posible observar un comportamiento definido para cualquiera de las cuatro fracciones de bio-crudo. Sin embargo, se puede observar que la presencia de níquel disminuye la formación de hidrocarburos ligeros, por lo que se puede afirmar que la presencia de níquel con 45 min de reacción favorece la formación de hidrocarburos con pesos moleculares intermedios.

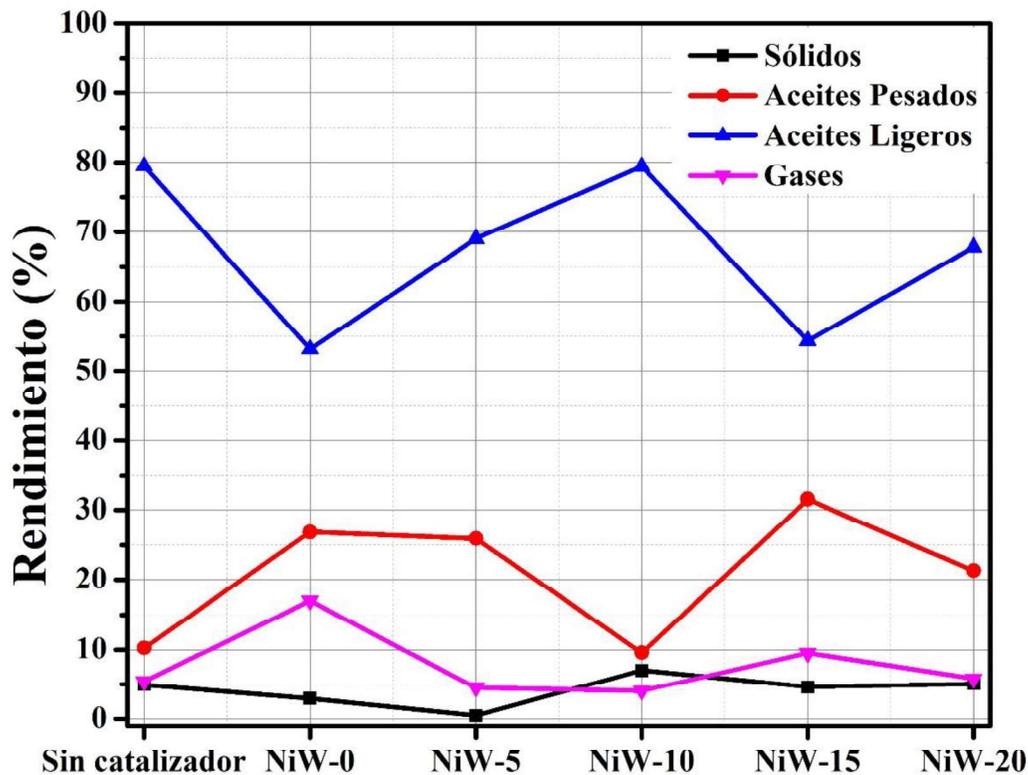


Figura 4.49. Evaluación catalítica de los catalizadores NiW con tiempos de reacción de 45 min.

### 4.4.3 Caracterización del bio-crudo a través espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

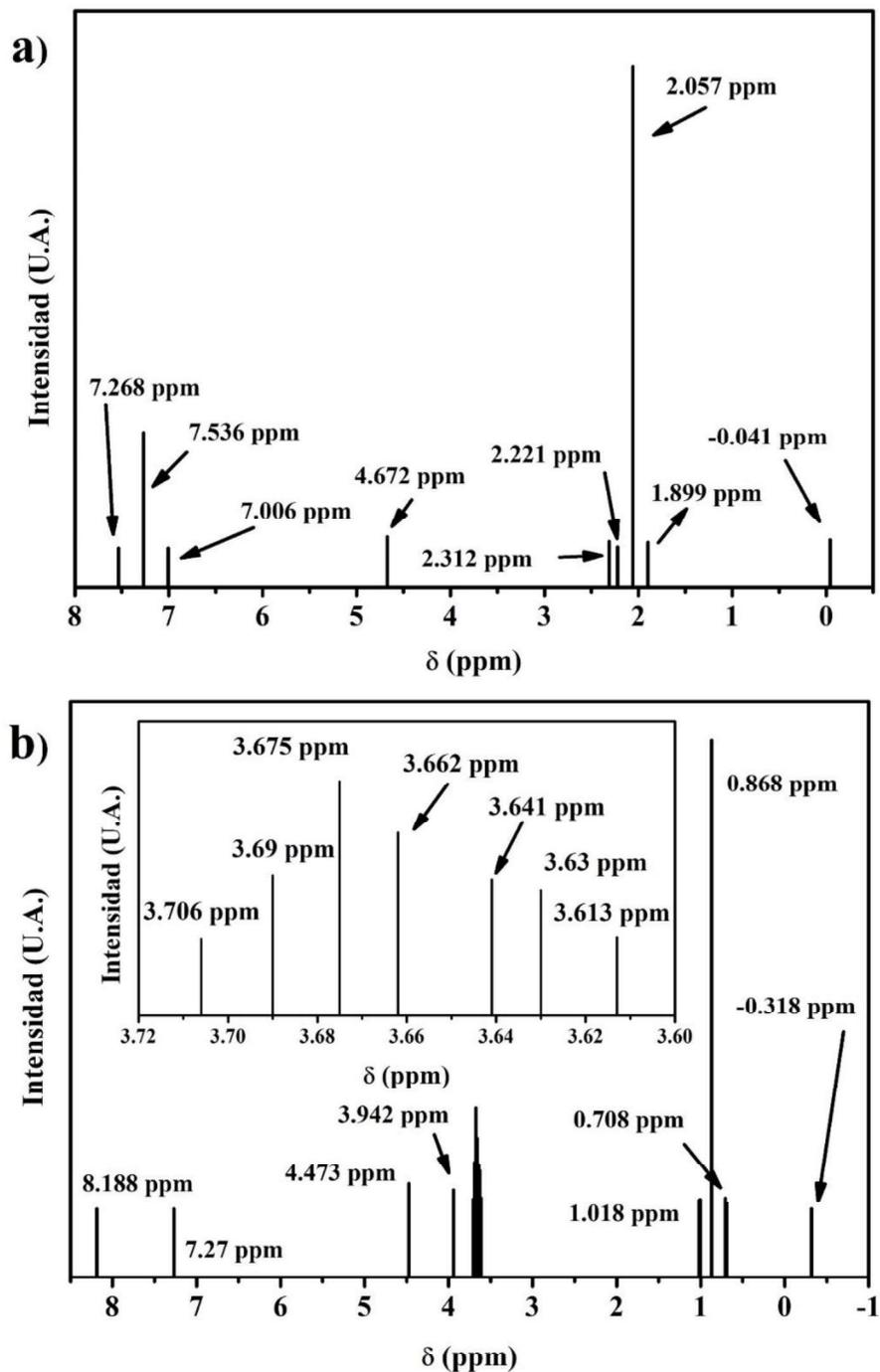
En la figura 4.50 se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a las fracciones de aceites pesados y de aceites ligeros, los cuales son productos de reacciones de HTL sin catalizador con tiempos de reacción de 60 min. Se pueden observar que en las regiones comprendidas entre -0.5 ppm a 2 ppm se encuentran núcleos de hidrógeno asociados con la presencia de hidrocarburos lineados e hidrocarburos cíclicos. Por otra parte, las regiones que comprenden un rango de 2 ppm a 3 ppm se relacionan con la presencia de radical metilo y etilo, relacionados con compuestos aromáticos. Estos compuestos se consideran como derivados de la lignina presente en la biomasa lignocelulosa. Las posiciones entre 3 ppm y 5 ppm indican la presencia de alcoholes alifáticas, los cuales se relacionan con descomposición de la lignina y de la celulosa. Finalmente, las posiciones comprendidas entre 7 y 8 ppm confirman la presencia de anillos aromáticos; derivados de la biomasa.

De acuerdo con el espectro mostrado en la figura 4.50<sup>a</sup>, en los aceites ligeros el contenido de compuestos aromáticos es mayor en comparación con los aceites pesados. En esta última fracción, se observa que la formación de hidrocarburos parafínicos lineales, e hidrocarburos cíclicos es mayor que en la fracción de aceites ligeros.

En las figuras 4.51 y 4.52 se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a las muestras de aceites ligeros y de aceites pesados correspondientes a los catalizadores de NiMo.

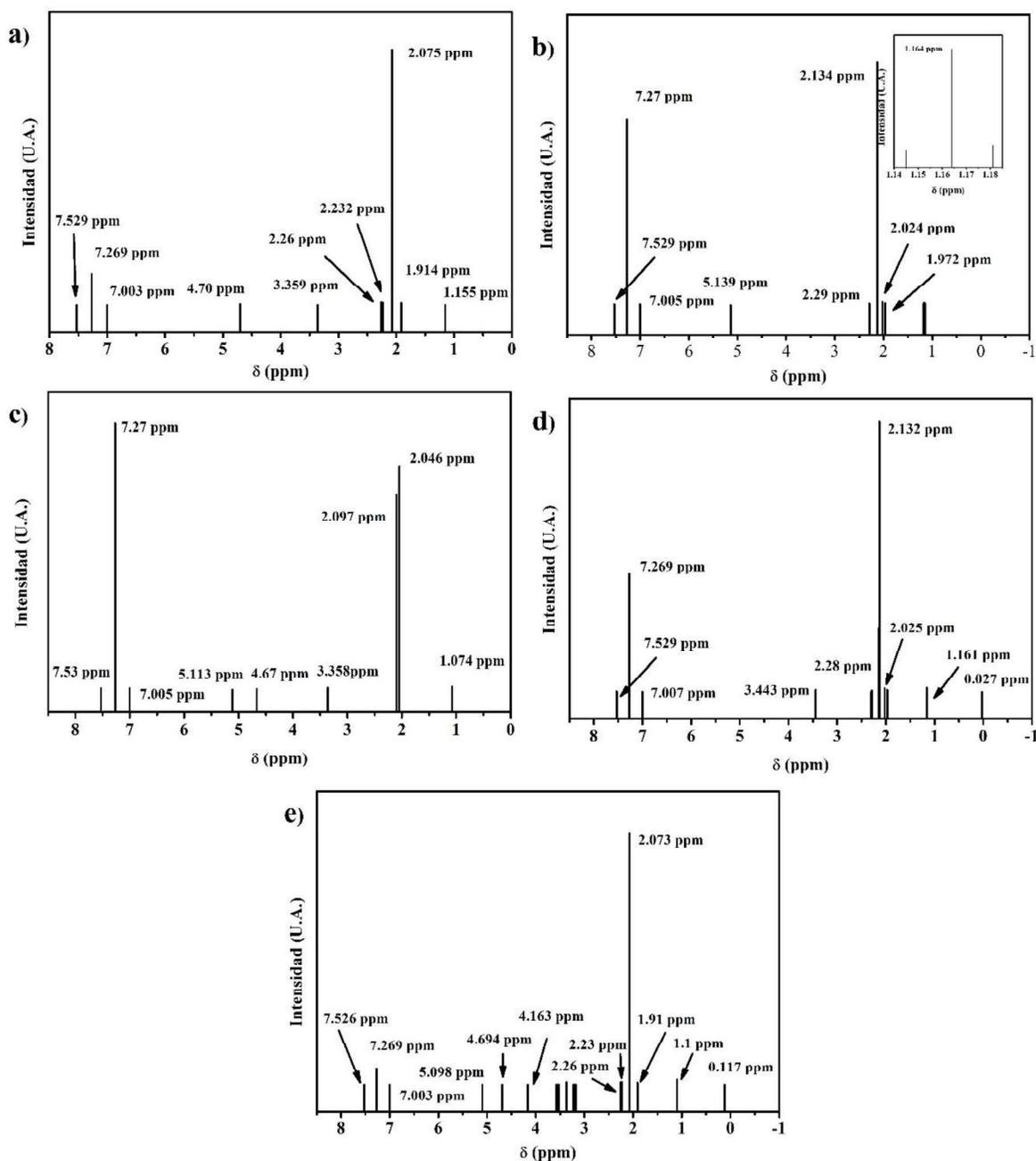
De acuerdo con la información obtenida se puede observar el contenido de compuestos similares a los mostrados en los espectros de la figura 4.50. Sin embargo, en la fracción de los aceites ligeros obtenidos con los catalizadores NiMo-15 y NiMo-20 se observa la formación de parafinas cíclicas y la formación de compuestos oxigenados aumenta mientras que la formación de compuestos aromáticos disminuye. Este comportamiento indica que los catalizadores de NiMo-15 y NiMo-20 favorecen la ruptura de compuestos aromáticos presentes en la lignina, convirtiéndolos en compuestos oxigenados e hidrocarburos lineales. Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a las fracciones de aceites pesados y de aceites ligeros para la serie de catalizadores de NiW se muestran en las figuras 4.53 y 4.54. Los resultados observados muestran una disminución aparente en la formación de compuestos aromáticos. En la figura 4.53, se muestra que la fracción de aceites ligeros contiene

compuestos oxigenados y núcleos de hidrógeno correspondientes a hidrocarburos lineales, por lo que se puede afirmar, que esta fracción está constituida por alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, entre otros.

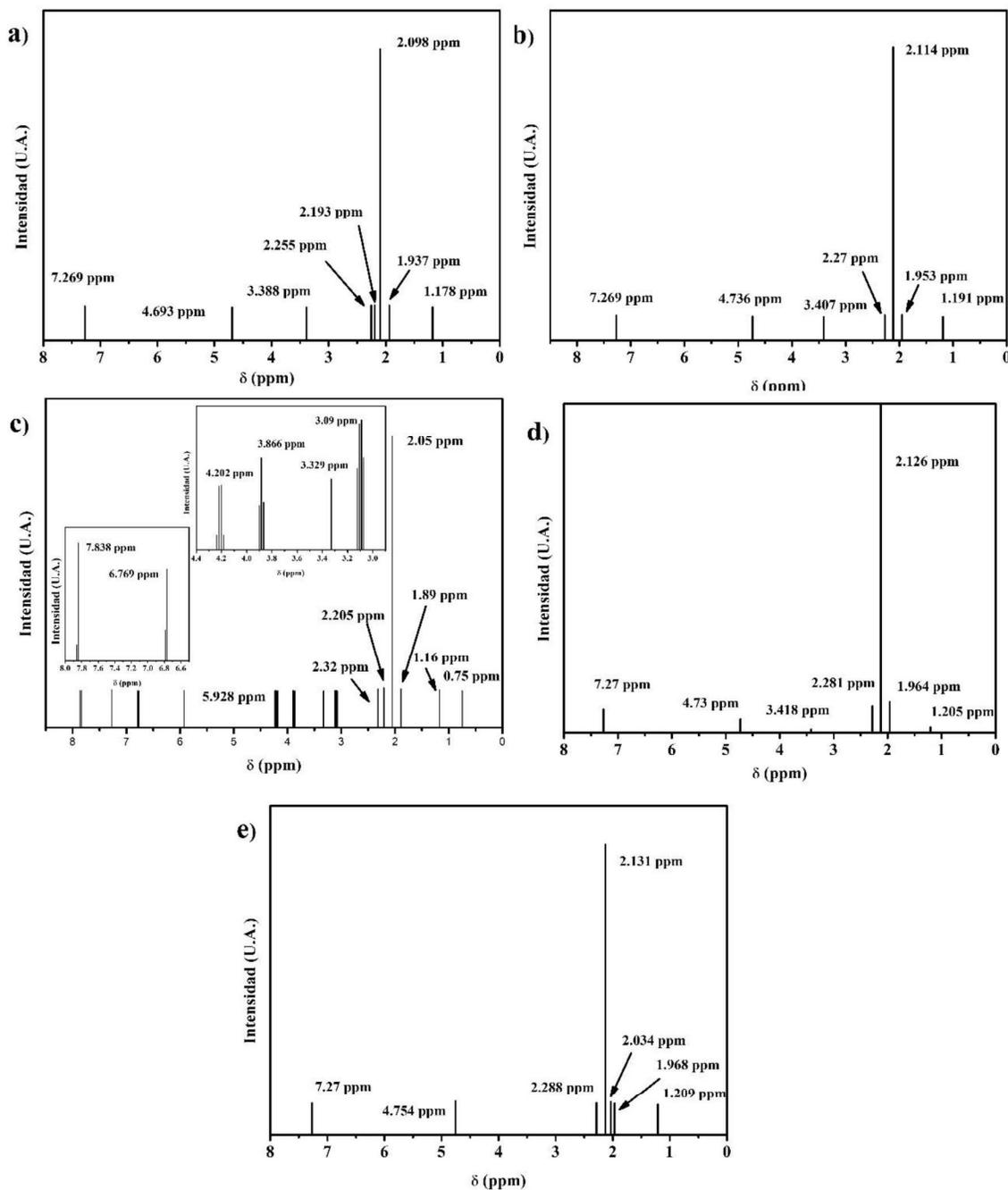


**Figura 4.50.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN correspondientes a las fracciones de bio-crudo obtenidos en la evaluación sin catalizador a) aceite ligero y b) aceite pesado.

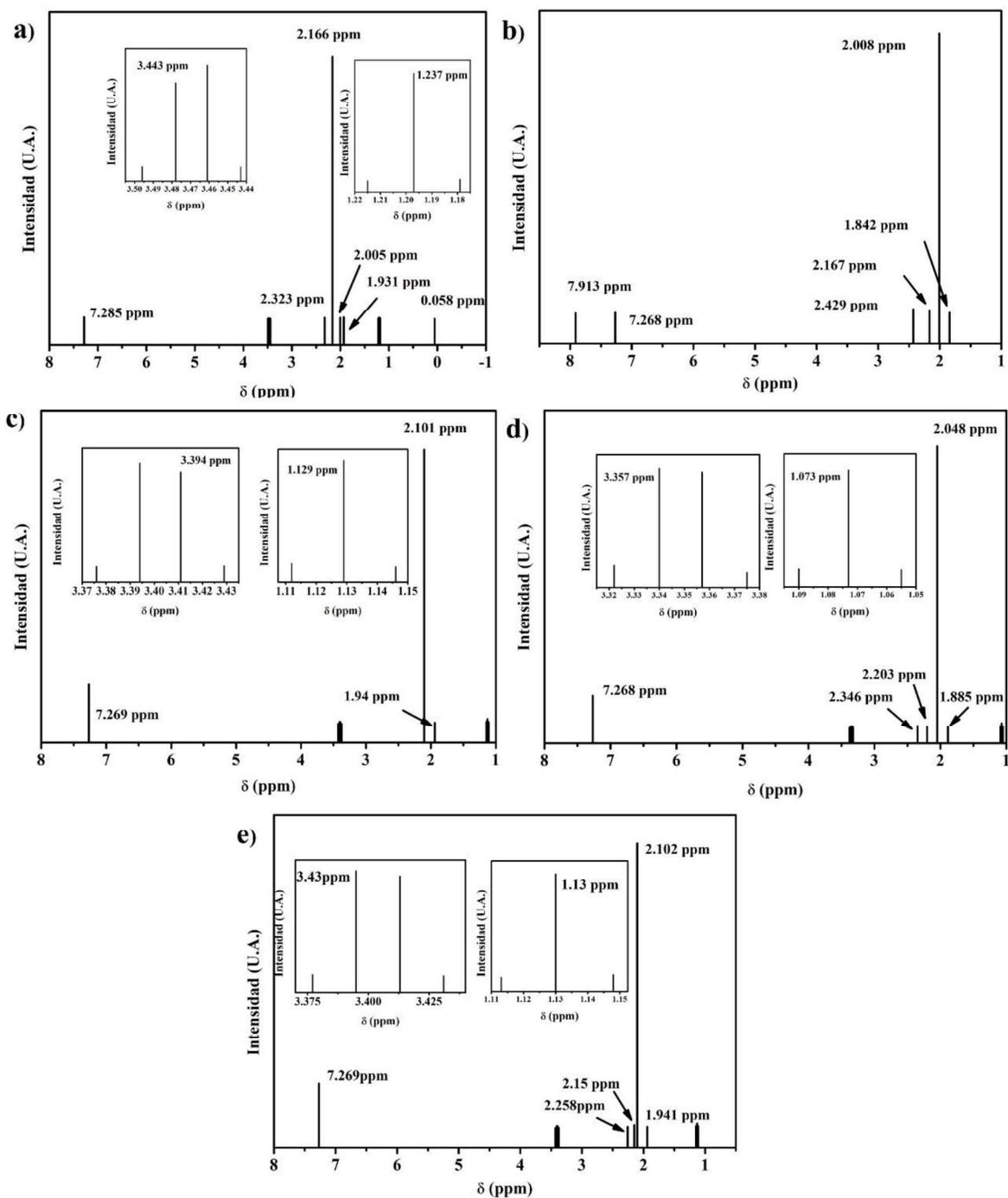
Los en la figura 4.54, los principales compuestos corresponden a hidrocarburos lineales y aromáticos.



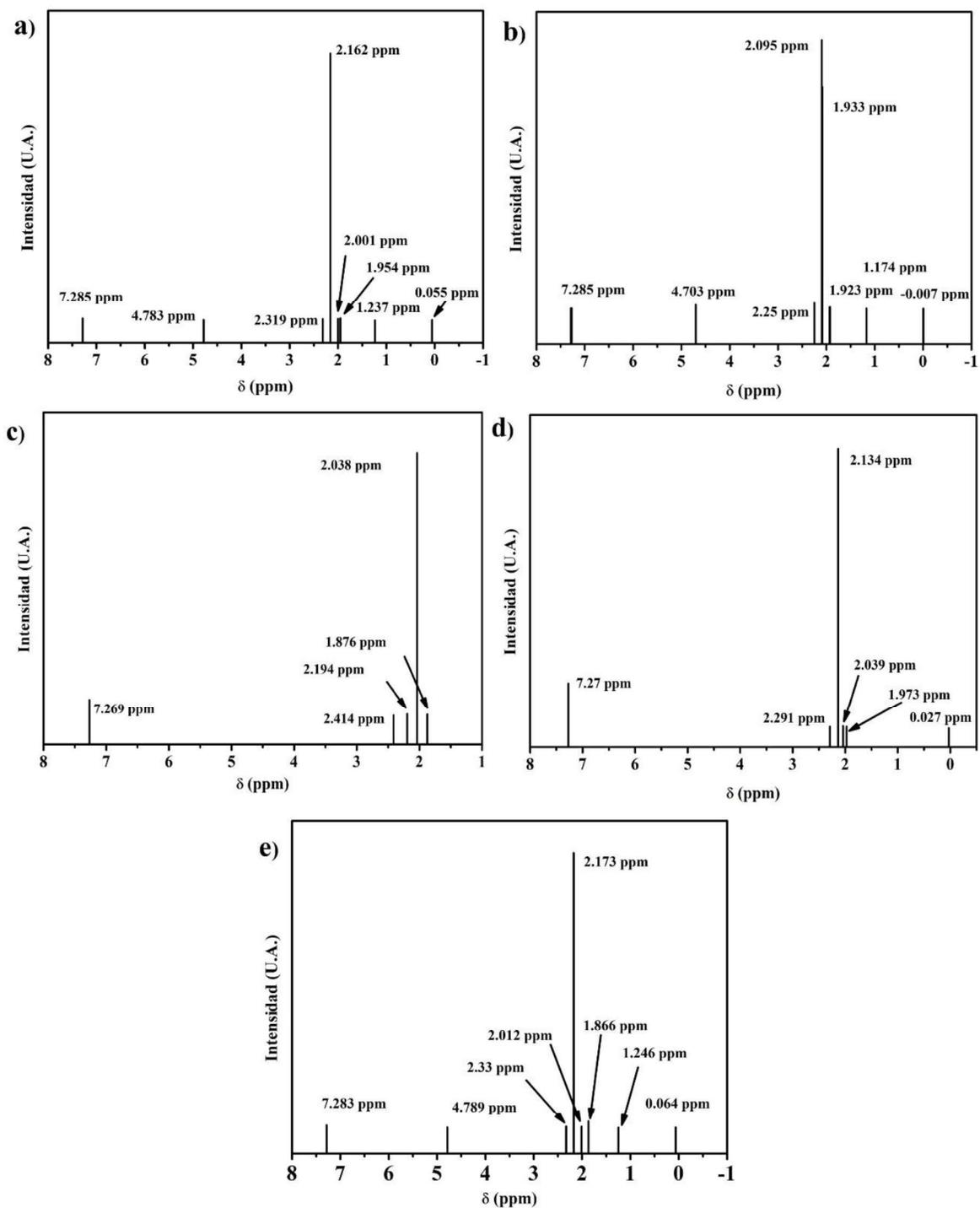
**Figura 4.51.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN correspondientes a la fracción de aceite ligero, a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20.



**Figura 4.52.** Espectros  $^1\text{H-RMN}$  correspondientes a la fracción de aceite pesado, a) NiMo-0, b) NiMo-5, c) NiMo-10, d) NiMo-15 y e) NiMo-20.



**Figura 4.53.** Espectros  $^1\text{H-NMR}$  correspondientes a la fracción de aceite ligeros, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, d) NiW-15 y e) NiW-20.



**Figura 4.54.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN correspondientes a la fracción de aceite pesados, a) NiW-0, b) NiW-5, c) NiW-10, d) NiW-15 y e) NiW-20.

---

## 5 Conclusiones y Recomendaciones

Con base en la evidencia encontrada en la síntesis de las series de catalizadores y en la evaluación catalítica. Se concluyen los siguientes puntos.

El método de síntesis propuesto muestra un método alternativo y novedoso para la obtención de estos catalizadores a partir de sacarosa como fuente de carbono, lo cual podría representar una disminución en el costo de producción de estos catalizadores, repercutiendo directamente en los costos de operación del proceso de licuefacción hidrotermal. Otro de los principales logros obtenidos en este trabajo fue la disminución de la temperatura de síntesis en comparación con los métodos convencionales, los cuales emplean temperaturas de 1 000 °C para la formación de las fases de carburo de molibdeno y de carburo de tungsteno. Lo anterior resulta en una disminución en los costos energéticos para la síntesis de los catalizadores.

Durante la caracterización de la serie NiMo y NiW de catalizadores, se observó la obtención de partículas a escala micrométrica en la mayoría de los casos, sin embargo, se observa que estas partículas están constituidas principalmente de aglomerados de partículas a escala nanométrica. Estas nanopartículas, impactan directamente el rendimiento en la producción de bio-crudo, debido que al ser partículas a escala nanométricas hay un mejor aprovechamiento del área superficial de los catalizadores.

## Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

Los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, muestran que el contenido de níquel promueve una mejor ruptura de los enlaces C-C y C-O presentes en las moléculas de biomasa, disminuyendo la formación de compuestos oxigenados en función con el aumento de las cargas de Ni en los catalizadores. Sin embargo, los resultados de la evaluación catalítica muestran que los catalizadores de NiMo tienen una mayor selectividad para la formación de aceites ligeros, los cuales contienen hidrocarburos oxigenados. Mientras que los catalizadores NiW muestran una mayor selectividad para la formación aceites pesados, los cuales, están constituidos principalmente de hidrocarburos lineales.

Las evidencias a través de la técnica de  $^1\text{H}$ -RMN muestran que los aceites pesados y los aceites ligeros tienen hidrocarburos aromáticos y moléculas oxigenadas. Para obtener combustibles similares a las naftas, gasolinas, entre otros; es necesario emplear unidades de hidrodesaromatización (HDA) e hidrodeshidrogenación (HDO), que permitan la conversión de estos compuestos en hidrocarburos lineales para ser empleados como combustibles.

# Glosario

**Absorbancia:** Medida de la atenuación de una radiación al atravesar una sustancia.

**Actividad Catalítica:** Aumento en la velocidad de una reacción química producida en presencia de un catalizador.

**Agente quelante o quelante:** Es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados, a estos complejos se le conocen como quelatos.

**Área Superficial:** Es el área total donde un material sólido interacciona con una sustancia o sólido que lo rodean.

**Banda d:** Se refiere a una banda de energía que se encuentra en el subnivel de energía de d, para los metales de transición esta banda es la banda de valencia.

**Baño sonicador:** Es un equipo de laboratorio que emplea la energía del sonido (ultrasonido) para agitar partículas con el objetivo de reducir sus tamaños o eliminar aglomeraciones a través de una vibración.

**Biocrudo:** Es un compuesto equivalente al petróleo crudo obtenido a través fuentes renovables como la biomasa.

**Biomasa:** Materia orgánica proveniente de los seres vivos originada por procesos biológicos, espontáneos o provocado, utilizada como fuente de energía.

**Biotecnología:** Rama de las ciencias biológicas que aplica los principios de otras ciencias para el tratamiento de material orgánicos e inorgánicos a través de sistemas biológicos para obtener bienes o servicios.

**Catalizador:** Es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción química sin formar parte de los productos de dicha reacción.

**Combustibles Fósiles:** Sustancia que, al combinarse con el oxígeno u otro agente oxidante, arde fácilmente, dando una combustión. Estas sustancias se obtienen a partir de la biomasa producida en las eras geológicas pasadas.

**Constante dieléctrica:** Es una magnitud física que permite cuantificar la capacidad del material para acumular carga eléctrica.

**Coque:** Combustible sólido, ligero y poroso que resulta de la calcinación de ciertos tipos de materiales de carbono.

**Cristalito:** Son cristales con tamaños menores a 100 nm pero mayores a 10 nm.

**Dopaje:** Es una técnica empleada para variar el número de electrones y huecos en materiales semiconductores agregando impurezas al material.

**Efecto ensamblaje:** es la organización de las moléculas para adquirir una distribución espacial no aleatoria entre ellas a través de las interacciones moleculares.

**Licuefacción Hidrotermal:** Es un proceso el cual consiste en depolimerizar la biomasa para ser convertida en productos de mayor calidad.

**Ligando:** Son radicales o moléculas que se coordinan con un ion metálico. Los ligandos suelen formar a los quelatos cuando estos ceden dos o más electrones al ion metálico.

**Energía de formación:** Es la diferencia en la energía de los productos y de la energía de los reactivos que intervienen en una reacción.

**Energía Primaria:** Se refiere a toda fuente de energía que se requiere para la generación de energía eléctrica.

**Estructura Cristalina:** Es la repetición periódica de un grupo de átomos en el espacio.

**Hibridación:** Es el proceso de combinar orbitales atómicos de un átomo para generar un conjunto de orbitales atómicos.

**Índice de refracción:** Medida utilizada para cuantificar la disminución de la velocidad de la luz.

**Mecanismo de reacción:** Es la secuencia de pasos mediante los cuales se produce una reacción química.

**Metales nobles:** Son aquellos metales que tienden a mantenerse estables sin reaccionar con otros elementos.

**Monómero:** Unidad sencilla que se repite en un polímero.

**Nivel Fermi:** es el nivel de energía más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura de 0 K.

**Pirólisis:** Proceso termoquímico por el cual una sustancia es degradada a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

**Polímero:** Compuesto que se distingue por su alta masa molar que puede llegar a miles o millones de gramos y que está formada por unidades repetitivas.

**Polisacáridos:** Son carbohidratos complejos formados por unidades más sencillas de azúcares denominado monosacáridos, las cuales se unen mediante enlaces glucosídicos.

**Pretratamiento:** Proceso por el cual se acondiciona la materia prima para que cumpla con las especificaciones necesarias en los procesos de conversión.

**Procesos Biológicos:** Serie de etapas que resultan en la transformación de la materia prima a través del uso de microorganismos y enzimas para regular dicha transformación.

**Proceso de Boudouard:** Proceso mediante el cual el carbono es gasificado con  $\text{CO}_2$  para la formación de CO.

**Procesos Fischer-Tropsch:** Proceso químico el cual emplea gases de síntesis para la producción de hidrocarburos líquidos para ser empleados como combustibles.

**Procesos termoquímicos:** Son procesos mediante los cuales la biomasa es transformada en determinadas condiciones de presión y temperatura; en este tipo de reacciones son exotérmicas.

**Pseudocompuesto:** Grupo de compuestos que comparten propiedades físicas y químicas, además de grupos funcionales similares.

**Radicales libres:** Cualquier fragmento neutro de una molécula que contenga un electrón desapareado.

Reacciones del gas Bourdard

## Bibliografía

- [1] M. Dong, C. P. Chang, Q. Gong, and Y. Chu, “Revisiting global economic activity and crude oil prices: A wavelet analysis,” *Economic Modelling*, vol. 78, pp. 134–149, 2019, doi: 10.1016/j.econmod.2018.08.012.
- [2] A. Llamas, M. J. García-martínez, A. Al-lal, and L. Canoira, “Biokerosene from coconut and palm kernel oils : Production and properties of their blends with fossil kerosene,” *Fuel*, vol. 102, pp. 483–490, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.108.
- [3] M. Zavadzka, L. Morales, and J. Coughlan, “Brent crude oil prices volatility during major crises,” *Finance Research Letters*, vol. 32, no. December 2018, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1016/j.frl.2018.12.026.
- [4] “Primary energy | Energy economics | Home.” <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html> (accessed Dec. 29, 2021).
- [5] F. X. Philippe and B. Nicks, “Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure,” *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 199, pp. 10–25, 2015, doi: 10.1016/j.agee.2014.08.015.
- [6] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, and N. Caetano, “Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in european countries,” *Energies (Basel)*, vol. 12, no. 6, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/en12060964.
- [7] S. Z. Baykara, “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.022.
- [8] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, and R. Bruno, “A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels,” *Energy Conversion and Management*, vol. 89, pp. 205–213, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.057.
- [9] A. Plantinga and B. Scholtens, “The financial impact of fossil fuel divestment,” *Climate Policy*, vol. 21, no. 1, pp. 107–119, 2021, doi: 10.1080/14693062.2020.1806020.

- [10] V. Litvinenko, “The role of hydrocarbons in the global energy agenda: The focus on liquefied natural gas,” *Resources*, vol. 9, no. 5, 2020, doi: 10.3390/RESOURCES9050059.
- [11] “Oil | Energy economics | Home.” <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil.html> (accessed Dec. 30, 2021).
- [12] “CO<sub>2</sub> emissions | Energy economics | Home.” <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/co2-emissions.html> (accessed Dec. 30, 2021).
- [13] “Población, total | Data.” <https://datos.bancomundial.org/indicador/SP.POP.TOTL> (accessed Dec. 29, 2021).
- [14] Y. Kalinci, A. Hepbasli, and I. Dincer, “Biomass-based hydrogen production : A review and analysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 21, pp. 8799–8817, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [15] H. Balat and E. Kirtay, “Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 14, pp. 7416–7426, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.
- [16] F. Cherubini, “The biorefinery concept : Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals,” *Energy Conversion and Management*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
- [17] S. Hanis, Y. Sayid, N. Hanis, M. Hanapi, and A. Azid, “A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 1040–1051, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.008.
- [18] D. Chiamonti, M. Prussi, M. Buffi, and D. Tacconi, “Sustainable bio kerosene : Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels,” *APPLIED ENERGY*, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.08.065.
- [19] “Renewable energy | Energy economics | Home.” <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy.html> (accessed Dec. 30, 2021).

- [20] E. Eduardo, E. Fernando, and M. C. V., “Hydrotreatment of vegetable oils : A review of the technologies and its developments for jet biofuel production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 105, pp. 197–206, 2017, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.07.008.
- [21] S. K. Sansaniwal, P. K., M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, “Recent advances in the development of biomass gasification technology : A comprehensive review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, pp. 363–384, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.038.
- [22] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, and J. W. Tester, “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,” *Energy and Environmental Science*, vol. 1, no. 1, pp. 32–65, 2008, doi: 10.1039/b810100k.
- [23] H. B. Goyal, D. Seal, and R. C. Saxena, “Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 2, pp. 504–517, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2006.07.014.
- [24] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.
- [25] Y. Han *et al.*, “Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review,” *Fuel Processing Technology*, vol. 195, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106140.
- [26] A. P. Pinheiro Pires *et al.*, “Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 6, pp. 4683–4720, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b00039.
- [27] Y. Guo, T. Yeh, W. Song, D. Xu, and S. Wang, “A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 776–790, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.04.049.
- [28] S. Xiu and A. Shahbazi, “Bio-oil production and upgrading research: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7, pp. 4406–4414, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.028.
- [29] L. Leclercq, M. Provost, H. Pastor, J. Grimblot, and A. M. Hardy, “Properties of Transition Metal Carbides,” vol. 383, pp. 371–383, 1989.

- [30] D. J. Sajkowski and S. T. Oyama, "Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: Unsupported Mo<sub>2</sub>N and Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Applied Catalysis A: General*, vol. 134, no. 2, pp. 339–349, 1996, doi: 10.1016/0926-860X(95)00202-2.
- [31] L. Delannoy, J. M. Giraudon, P. Granger, L. Leclercq, and G. Leclercq, "Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons," *Catalysis Today*, vol. 59, no. 3, pp. 231–240, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00289-3.
- [32] P. Liu and A. Rodriguez, "Catalytic properties of Mo carbide, nitride and phosphide a theoretical study," *Catalysis Letters*, vol. 91, no. 3–4, p. 247, 2003.
- [33] A.-M. Alexander and J. S. J. Hargreaves, "Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 11, p. 4388, 2010, doi: 10.1039/b916787k.
- [34] J. Guo *et al.*, "Molybdenum carbides embedded on carbon nanotubes for efficient hydrogen evolution reaction," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, no. July, pp. 7–13, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.07.020.
- [35] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, and J. G. Chen, "Trends in the chemical properties of early transition metal carbide surfaces: A density functional study," *Catalysis Today*, vol. 105, no. 1, pp. 66–73, 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.04.008.
- [36] A. Mo, "Preparation and Benzene Hydrogenation Activity of Supported Molybdenum Carbide Catalysts," vol. 136, pp. 126–136, 1991.
- [37] M. Nagai, A. Zahidul, and K. Matsuda, "Nano-structured nickel – molybdenum carbide catalyst for low-temperature water-gas shift reaction," vol. 313, pp. 137–145, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.07.006.
- [38] W. Chen *et al.*, "Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel – Molybdenum Nitride Nanosheets \*\* *Angewandte*," pp. 6131–6135, 2012, doi: 10.1002/anie.201200699.
- [39] C. Shi *et al.*, "Ni-modified Mo<sub>2</sub>C catalysts for methane dry reforming," *Applied Catalysis A: General*, vol. 431–432, no. 26, pp. 164–170, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.04.035.

- [40] C. Shi, “In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane,” *Catalysis Communications*, vol. 12, no. 9, pp. 803–807, 2015, doi: 10.1016/j.catcom.2011.01.019.
- [41] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, and A. Kiennemann, “Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 74, no. 3–4, pp. 211–222, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.01.017.
- [42] J. Cheng, Z. Zhang, X. Zhang, Z. Fan, J. Liu, and J. Zhou, “Continuous hydroprocessing of microalgae biodiesel to jet fuel range hydrocarbons promoted by Ni/hierarchical mesoporous Y zeolite catalyst,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11765–11773, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.073.
- [43] Z. Zhang, Q. Wang, and H. Chen, “Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Bio-Jet Fuel over a Hierarchical NiMo / USY @ Al-SBA-15 Zeolite,” no. 3, pp. 590–597, 2018, doi: 10.1002/ceat.201600601.
- [44] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [45] S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, “Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies,” *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 2328–2342, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- [46] N. Mosier *et al.*, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioresource Technology*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- [47] X. Zhang, W. Yang, and W. Blasiak, “Modeling study of woody biomass: Interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4786–4795, 2011, doi: 10.1021/ef201097d.
- [48] J. Becker and C. Wittmann, “A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products,” *Biotechnology Advances*, vol. 37, no. 6, p. 107360, 2019, doi: 10.1016/j.biotechadv.2019.02.016.

- [49] K. Jacobson, K. C. Maheria, and A. Kumar Dalai, "Bio-oil valorization: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 23, pp. 91–106, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.02.036.
- [50] L. Zhang *et al.*, "Fates of heavy organics of bio-oil in hydrotreatment: The key challenge in the way from biomass to biofuel," *Science of the Total Environment*, vol. 778, p. 146321, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146321.
- [51] M. Zahoor, S. Nizamuddin, S. Madapusi, and F. Giustozzi, "Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 147, pp. 1135–1159, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.01.032.
- [52] Z. Yang, A. Kumar, and R. L. Huhnke, "Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, pp. 859–870, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.025.
- [53] R. Kumar and V. Strezov, "Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, no. August 2020, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110152.
- [54] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, "An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification," *Fuel*, vol. 105, pp. 40–76, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- [55] B. Zhang, M. von Keitz, and K. Valentas, "Thermochemical liquefaction of high-diversity grassland perennials," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 84, no. 1, pp. 18–24, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.09.005.
- [56] S. Mani, L. G. Tabil, and S. Sokhansanj, "Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, no. 4, pp. 339–352, 2004, doi: 10.1016/j.biombioe.2004.03.007.
- [57] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q," vol. 83, pp. 1–11, 2002.

- [58] A. P. Ingle, A. K. Chandel, and F. A. F. Antunes, “New trends in application of nanotechnology for the pretreatment of lignocellulosic biomass,” pp. 1–13, 2018, doi: 10.1002/bbb.1965.
- [59] J. Shen, X. Wang, M. Garcia-perez, D. Mourant, M. J. Rhodes, and C. Li, “Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass,” *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 1810–1817, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.05.001.
- [60] F. Bon *et al.*, “Pretreatment of switchgrass by steam explosion in a semi-continuous pre- pilot reactor,” vol. 121, no. December 2018, pp. 41–47, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.12.013.
- [61] T. Pielhop, J. Amgarten, P. R. Von Rohr, and M. H. Studer, “Steam explosion pretreatment of softwood : the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility,” *Biotechnology for Biofuels*, pp. 1–13, 2016, doi: 10.1186/s13068-016-0567-1.
- [62] S. Imman and N. Laosiripojana, “Effects of Liquid Hot Water Pretreatment on Enzymatic Hydrolysis and Physicochemical Changes of Corncobs,” 2017, doi: 10.1007/s12010-017-2541-1.
- [63] J. Zhang, S. Shao, and J. Bao, “Long term storage of dilute acid pretreated corn stover feedstock and ethanol fermentability evaluation,” *Bioresource Technology*, vol. 201, pp. 355–359, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.024.
- [64] T. Hsu, G. Guo, W. Chen, and W. Hwang, “Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis,” *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 13, pp. 4907–4913, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.009.
- [65] M. Huet, A. Roubaud, C. Chirat, and D. Lachenal, “Hydrothermal treatment of black liquor for energy and phenolic platform molecules recovery in a pulp mill,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 89, pp. 105–112, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.03.023.
- [66] P. Manzanares, M. Cardoso, A. Duque, F. Sa, C. H. Garcia-cruz, and M. Ballesteros, “Sugar production from wheat straw biomass by alkaline extrusion and enzymatic hydrolysis,” vol. 86, pp. 1060–1068, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.09.026.
- [67] Z. Wang, D. R. Keshwani, A. P. Redding, and J. J. Cheng, “Sodium hydroxide pretreatment and enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass,” *Bioresource*

- Technology*, vol. 101, no. 10, pp. 3583–3585, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.097.
- [68] M. Anand *et al.*, “Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production,” *Fuel Processing Technology*, vol. 151, pp. 50–58, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.05.028.
- [69] T. Xing, A. Alvarez-Majmutov, R. Gieleciak, and J. Chen, “Co-hydroprocessing HTL Biocrude from Waste Biomass with Bitumen-Derived Vacuum Gas Oil,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 11, pp. 11135–11144, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b02711.
- [70] M. Patel and A. Kumar, “Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 1293–1307, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.146.
- [71] J. Q. Bond *et al.*, “Environmental Science Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass,” pp. 1500–1523, 2014, doi: 10.1039/c3ee43846e.
- [72] E. S. K. Why, H. C. Ong, H. V. Lee, Y. Y. Gan, W. H. Chen, and C. T. Chong, “Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: Challenges and perspective,” *Energy Conversion and Management*, vol. 199, no. August, p. 112015, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.112015.
- [73] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, “An overview of the chemical composition of biomass,” *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [74] S. Cheng *et al.*, “In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd / C catalyst,” *Journal of the Energy Institute*, 2017, doi: 10.1016/j.joei.2017.01.004.
- [75] J. Blanco and R. Linarte, *Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales*. México: Trillas, 1976.
- [76] G. Liu, B. Yan, and G. Chen, “Technical review on jet fuel production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25, pp. 59–70, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.03.025.
- [77] A. Ahmed *et al.*, “Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production,” *Energy Conversion and*

- Management*, vol. 226, no. August, p. 113502, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113502.
- [78] M. S. Abu Bakar *et al.*, “Pyrolysis of solid waste residues from Lemon Myrtle essential oils extraction for bio-oil production,” *Bioresource Technology*, vol. 318, no. July, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123913.
- [79] K. Alper, K. Tekin, and S. Karagöz, “Pyrolysis of agricultural residues for bio-oil production,” *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 211–223, 2015, doi: 10.1007/s10098-014-0778-8.
- [80] Z. Yu *et al.*, “Catalytic pyrolysis of woody oil over SiC foam-MCM41 catalyst for aromatic-rich bio-oil production in a dual microwave system,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 255, p. 120179, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120179.
- [81] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, and S. Gu, “A review on hydrothermal liquefaction of biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, no. April, pp. 1378–1392, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [82] A. Kruse, A. Funke, and M. M. Titirici, “Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials,” *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 17, no. 3, pp. 515–521, 2013, doi: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [83] B. H. Y. Ong, T. G. Walmsley, M. J. Atkins, and M. R. W. Walmsley, “Hydrothermal liquefaction of Radiata Pine with Kraft black liquor for integrated biofuel production,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 199, pp. 737–750, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.218.
- [84] J. Akhtar and N. A. S. Amin, “A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1615–1624, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054.
- [85] Z. Cui, F. Cheng, J. M. Jarvis, C. E. Brewer, and U. Jena, “Roles of Co-solvents in hydrothermal liquefaction of low-lipid, high-protein algae,” *Bioresource Technology*, vol. 310, no. January, p. 123454, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123454.
- [86] L. Nazari, Z. Yuan, S. Souzanchi, M. B. Ray, and C. Xu, “Hydrothermal liquefaction of woody biomass in hot-compressed water: Catalyst screening and comprehensive characterization of bio-crude oils,” *Fuel*, vol. 162, pp. 74–83, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.055.

- [87] F. Wang *et al.*, “Hydrothermal liquefaction of *Litsea cubeba* seed to produce bio-oils,” *Bioresource Technology*, vol. 149, pp. 509–515, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.108.
- [88] H. M. Liu, M. F. Li, and R. C. Sun, “Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products,” *Bioresource Technology*, vol. 128, pp. 58–64, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.125.
- [89] L. Yang, L. Nazari, Z. Yuan, K. Corscadden, C. C. Xu, and Q. S. He, “Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 86, pp. 191–198, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.02.005.
- [90] H. M. Liu, F. Y. Wang, and Y. L. Liu, “Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, pp. 136–142, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.05.007.
- [91] K. Sharma, A. A. Shah, S. S. Toor, T. H. Seehar, T. H. Pedersen, and L. A. Rosendahl, “Co-hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass in supercritical water,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 6, 2021, doi: 10.3390/en14061708.
- [92] A. L. Jongerius, R. W. Gosselink, J. Dijkstra, J. H. Bitter, P. C. A. Bruijninx, and B. M. Weckhuysen, “Carbon nanofiber supported transition-metal carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of guaiacol,” *ChemCatChem*, vol. 5, no. 10, pp. 2964–2972, 2013, doi: 10.1002/cctc.201300280.
- [93] M. C. Alvarez-Galvan, J. M. Campos-Martin, and J. L. G. Fierro, “Transition metal phosphides for the catalytic hydrodeoxygenation of waste oils into green diesel,” *Catalysts*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/catal9030293.
- [94] Y. Ma, G. Guan, X. Hao, J. Cao, and A. Abudula, “Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, no. November, pp. 1101–1129, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.092.
- [95] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements (1st Edition),” pp. 268–327, 1984, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50014-6>.
- [96] J. Pang, J. Sun, M. Zheng, H. Li, Y. Wang, and T. Zhang, “Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: A review,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 254, no. May, pp. 510–522, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.05.034.

- [97] J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, and H. Hong, "Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils," *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 2561–2568, 2011, doi: 10.1039/c1gc15421d.
- [98] M. Kaewpanha, G. Guan, Y. Ma, and X. Hao, "Hydrogen production by steam reforming of biomass tar over biomass char supported molybdenum carbide catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.068.
- [99] K. M. Reddy, T. N. Rao, and J. Joardar, "Stability of nanostructured W-C phases during carburization of WO<sub>3</sub>," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 128, no. 1–2, pp. 121–126, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.045.
- [100] G. Vitale, M. L. Frauwallner, C. E. Scott, and P. Pereira-almao, "Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures," *Applied Catalysis A: General*, vol. 408, no. 1–2, pp. 178–186, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.09.026.
- [101] Y. Wang *et al.*, "A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon / tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation," *Journal of Power Sources*, vol. 200, pp. 8–13, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.037.
- [102] W. Zhu *et al.*, "Nanocrystalline tungsten carbide ( WC ) synthesis / characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support," *Electrochimica Acta*, vol. 61, pp. 198–206, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.005.
- [103] G. Vitale, H. Guzmán, M. L. Frauwallner, C. E. Scott, and P. Pereira-almao, "Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization," *Catalysis Today*, vol. 250, pp. 123–133, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2014.05.011.
- [104] J. Chi *et al.*, "Porous core-shell N-doped Mo<sub>2</sub>C @ C nanospheres derived from inorganic-organic hybrid precursors for highly efficient hydrogen evolution," *Journal of Catalysis*, vol. 360, pp. 9–19, 2018, doi: 10.1016/j.jcat.2018.01.023.
- [105] S. Khabbaz, A. Honarbakhsh-Raouf, A. Ataie, and M. Saghafi, "Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum

- carbide,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 41, pp. 402–407, 2013, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.05.014.
- [106] S. Chaudhury, S. K. Mukerjee, V. N. Vaidya, and V. Venugopal, “Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of MoO<sub>3</sub> to Mo<sub>2</sub>C,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 261, no. 1–2, pp. 105–113, 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00212-0.
- [107] P. S. Herle, M. S. Hegde, K. Sooryanarayana, T. N. Guru Row, and G. N. Subbanna, “Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N: A New Ternary Interstitial Nitride with a Filled β-Manganese Structure †,” *Inorganic Chemistry*, vol. 37, no. 16, pp. 4128–4130, 1998, doi: 10.1021/ic980211t.
- [108] K. S. Weil, P. N. Kumta, and J. Grins, “Revisiting a rare intermetallic ternary nitride, Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N: Crystal structure and property measurements,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 146, no. 1, pp. 22–35, 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8296.
- [109] H. Wang, W. Li, M. Zhang, and K. Tao, “A novel Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N/MCM41 catalyst for the hydrogenation of aromatics,” *Catalysis Letters*, vol. 100, no. 1–2, pp. 73–77, 2005, doi: 10.1007/s10562-004-3088-7.
- [110] W. Li, Z. Wang, M. Zhang, and K. Tao, “Novel Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N/zeolite catalysts used for aromatics hydrogenation as well as polycyclic hydrocarbon ring opening,” *Catalysis Communications*, vol. 6, no. 10, pp. 656–660, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.05.016.
- [111] Z. Q. Wang, Y. L. Ma, M. H. Zhang, W. Li, and K. Y. Tao, “A novel route to the synthesis of bulk and well dispersed alumina-supported Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N catalysts via single-step hydrogen thermal treatment,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 37, pp. 4421–4425, 2008, doi: 10.1039/b807748g.
- [112] Y. Villasana *et al.*, “Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts,” *Catalysis Today*, vol. 220–222, pp. 318–326, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.10.025.
- [113] L. Wang *et al.*, “A solid-state approach to the synthesis of the ternary nitride Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N,” *Chemistry Letters*, vol. 47, no. 1, pp. 20–22, 2018, doi: 10.1246/cl.170916.

- [114] S. F. Zaman *et al.*, “Ammonia decomposition over citric acid chelated  $\Gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  and  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 36, pp. 17252–17258, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.085.
- [115] D. V. Leybo, D. I. Arkhipov, K. L. Firestein, and D. V. Kuznetsov, “Study of chemical and morphological transformations during  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  synthesis via an oxide precursor nitration route,” *Catalysts*, vol. 8, no. 10, 2018, doi: 10.3390/catal8100436.
- [116] S. Korlann, B. Diaz, and M. E. Bussell, “Synthesis of bulk and alumina-supported bimetallic carbide and nitride catalysts,” *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 10, pp. 4049–4058, 2002, doi: 10.1021/cm011508j.
- [117] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, and M. Roy-auberger, “One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes,” vol. 179, pp. 3314–3323, 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.06.026.
- [118] N. Bion *et al.*, “The role of preparation route upon the ambient pressure ammonia synthesis activity of  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 44–50, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.030.
- [119] T. Koddenberg, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, vol. 110. 2016. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.07.070.
- [120] M. K. Akalin, K. Tekin, and S. Karagöz, “Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production,” *Bioresource Technology*, vol. 110, pp. 682–687, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.136.
- [121] A. Biedunkiewicz, M. Krawczyk, U. Gabriel-Polrolniczak, and P. Figiel, “Analysis of  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  thermal decomposition in argon,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 116, no. 2, pp. 715–726, 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3582-5.
- [122] C. Promdej and Y. Matsumura, “Temperature effect on hydrothermal decomposition of glucose in sub- and supercritical water,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, no. 14, pp. 8492–8497, 2011, doi: 10.1021/ie200298c.
- [123] L. Xu, B. Wei, Z. Zhang, Z. Lü, H. Gao, and Y. Zhang, “Synthesis and luminescence of europium doped yttria nanophosphors via a sucrose-templated combustion

- method,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 17, pp. 4327–4331, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/17/008.
- [124] A. G. Khaledi, S. Afshar, and H. S. Jahromi, “Improving ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> structure by using chelating agents,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 135, no. 2–3, pp. 855–862, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.05.070.
- [125] F. Kazemi, F. Arianpour, M. Taheri, A. Saberi, and H. R. Rezaie, “Effects of chelating agents on the sol-gel synthesis of nano-zirconia: Comparison of the Pechini and sugar-based methods,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 27, no. 5, pp. 693–702, 2020, doi: 10.1007/s12613-019-1933-3.
- [126] L. Feng, P. Yang, W. Ling, S. Wang, J. Shi, and F. Wang, “3D hierarchical flower-like NiMoO<sub>4</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> composites on Ni foam for high-performance battery-type supercapacitors,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, no. July 2020, p. 109697, 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109697.
- [127] T. Mo, J. Xu, Y. Yang, and Y. Li, “Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation,” *Catalysis Today*, pp. 1–15, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.07.014.
- [128] R. Koc and S. K. Kodambaka, “Tungsten carbide ( WC ) synthesis from novel precursors,” vol. 20, pp. 1859–1869, 2000.
- [129] Y. Hu *et al.*, “Scalable Synthesis of Heterogeneous W-W<sub>2</sub>C Nanoparticle-Embedded CNT Networks for Boosted Hydrogen Evolution Reaction in Both Acidic and Alkaline Media,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 11, pp. 10016–10024, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01199.
- [130] K. F. Wang, S. Q. Jiao, K. C. Chou, and G. H. Zhang, “A facile pathway to prepare ultrafine WC powder via a carbothermic pre-reduction followed by carbonization with CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixed gases,” *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 86, no. September 2019, p. 105118, 2020, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105118.
- [131] Z. Liu *et al.*, “Thickness controllable and mass produced WC@C@Pt hybrid for efficient hydrogen production,” *Energy Storage Materials*, vol. 10, pp. 268–274, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.06.011.

- [132] H. Wang *et al.*, “Biomass-derived lignin to jet fuel range hydrocarbons via aqueous phase hydrodeoxygenation,” *Green Chemistry*, vol. 17, no. 12, pp. 5131–5135, 2015, doi: 10.1039/c5gc01534k.
- [133] M. Cardoso, É. D. de Oliveira, and M. L. Passos, “Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills,” *Fuel*, vol. 88, no. 4, pp. 756–763, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.016.
- [134] C. Xu, E. Paone, D. Rodríguez-Padrón, R. Luque, and F. Mauriello, “Reductive catalytic routes towards sustainable production of hydrogen, fuels and chemicals from biomass derived polyols,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 127, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.109852.
- [135] B. Biswas, A. Kumar, R. Kaur, B. B. Krishna, and T. Bhaskar, “Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin over activated bio-char supported bimetallic catalyst,” *Bioresource Technology*, vol. 337, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125439.
- [136] B. Biswas, A. Kumar, R. Kaur, B. B. Krishna, and T. Bhaskar, “Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin over activated bio-char supported bimetallic catalyst,” *Bioresource Technology*, vol. 337, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125439.
- [137] Y. Shi, Y. Yang, Y. W. Li, and H. Jiao, “Theoretical study about Mo<sub>2</sub>C(101)-catalyzed hydrodeoxygenation of butyric acid to butane for biomass conversion,” *Catalysis Science and Technology*, vol. 6, no. 13, pp. 4923–4936, 2016, doi: 10.1039/c5cy02008e.
- [138] M. Zhou, L. Cheng, J. S. Choi, B. Liu, L. A. Curtiss, and R. S. Assary, “Ni-Doping Effects on Oxygen Removal from an Orthorhombic Mo<sub>2</sub>C (001) Surface: A Density Functional Theory Study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, pp. 1595–1603, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09870.
- [139] K. Xiong, W. S. Lee, A. Bhan, and J. G. Chen, “Molybdenum carbide as a highly selective deoxygenation catalyst for converting furfural to 2-methylfuran,” *ChemSusChem*, vol. 7, no. 8, pp. 2146–2149, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402033.

## **Anexos**

## Anexo A

### Posiciones atómicas de los compuestos presentes en catalizadores de NiMo y NiW

Las posiciones de los átomos de cada compuesto en la celda unitaria se muestran en la tabla C-1 para la serie de catalizadores NiMo y en la tabla C-2 para la serie de catalizadores de NiW. Estos valores son empleados para el refinamiento de los patrones de difracción de rayos X.

**Tabla A-1.** Posiciones de los átomos de los compuestos presentes en los catalizadores de la serie NiMo.

Compuesto	Átomo	Sitio Wyckoff	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)			Posiciones de los átomos en la celda unitaria			
				a	b	c	x	y	z	
Mo	Mo	2a	Im-3m (229)	3.1440			0	0	0	
Mo <sub>2</sub> C	C	4c	Pbcn (60)	4.735	6.025	5.21	0	0.37	0.25	
	Mo	8d		1			0.24	0.12	0.083	
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	Ni	8c	P4 <sub>1</sub> 32 (213)	6.6340			0.06	0.06	0.067	
	Mo	12d					5	0.12	0.20	0.452
	N	4a					5	0.37	0.37	0.375
MoO <sub>2</sub>	Mo	4e	P2 <sub>1</sub> /c (14)	5.584	4.842	5.608	0.23	0	0.017	
	O	4e		0			0.11	0.21	0.24	
	O	4e					0.39	0.7	0.3	

**Tabla A-2.** Posiciones de los átomos de los compuestos presentes en los catalizadores de la serie NiW.

Compuesto	Átomo	Sitio Wyckoff	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)			Posiciones de los átomos en la celda unitaria		
				a	b	c	x	y	z
W <sub>2</sub> C	C	1b	P-31m (162)	5.19	4.724	0	0	0.5	
	C	1a				0	0	0	
	C	6i				0.333	0.667	0	
	C	6j				0.333	0.667	0.5	
	W	6k				0.333	0	0.25	
WC	C	3k	P-6m2 (187)	2.8882	2.8256	0.667	0.333	0.5	
	W	1a				0	0	0	
W	W	2a	Im-3m (229)	3.1647		0	0	0	
Ni	Ni	4a	Fm-3m (225)	3.6150		0	0	0	

## Anexo B

### Planos de difracción para la serie de catalizadores de NiMo y NiW

#### Planos de difracción correspondientes a la serie de catalizadores NiMo

Tabla B-1. Planos de difracción correspondientes al catalizador NiMo-0.

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4senθ	βTcosθ	ln(1/cosθ)	ln(β)
						h	k	l				
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	29.45	3.0306	0.3699	10.1	9.2	1	1	1	1.0167	0.006244	0.0334	-5.0427
	34.36	2.6078	0.3624	254.9	244.2	0	2	1	1.1815	0.006043	0.0456	-5.0633
	34.41	2.6041	0.3623	162.6	156.5	0	0	2	1.1832	0.006041	0.0458	-5.0635
	37.92	2.3710	0.3560	476.0	475.3	2	0	0	1.2995	0.005876	0.0558	-5.0811
	39.40	2.2851	0.3530	1461.8	1463.2	1	2	1	1.3484	0.005801	0.0603	-5.0894
	39.44	2.2826	0.3529	673.2	673.5	1	0	2	1.3498	0.005799	0.0604	-5.0897
	52.09	1.7543	0.3196	227.8	230.7	2	2	1	1.7563	0.005012	0.1071	-5.1889
	52.13	1.7532	0.3195	140.6	142.2	2	0	2	1.7574	0.005009	0.1072	-5.1893
	61.51	1.5063	0.2810	133.3	152.4	0	4	0	2.0454	0.004215	0.1516	-5.3176
	61.61	1.5042	0.2805	266.1	307.5	0	2	3	2.0483	0.004205	0.1521	-5.3193
	69.48	1.3517	0.2315	263.8	270.7	3	2	1	2.2794	0.003321	0.1963	-5.5113
	69.51	1.3512	0.2313	121.7	125.4	3	0	2	2.2802	0.003317	0.1965	-5.5123
	72.54	1.3021	0.2053	11.0	10.4	0	0	4	2.3663	0.002888	0.2154	-5.6317
	74.58	1.2714	0.1840	130.3	135.3	2	4	0	2.4233	0.002555	0.2287	-5.7409
	74.67	1.2702	0.1830	257.3	263.1	2	2	3	2.4258	0.002540	0.2293	-5.7464
	75.57	1.2572	0.1722	192.3	177.1	1	4	2	2.4507	0.002376	0.2353	-5.8071
75.68	1.2556	0.1708	111.1	103.2	1	0	4	2.4539	0.002354	0.2361	-5.8156	

Tabla B-2. Planos difracciones correspondientes al catalizador NiMo-5.

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4senθ	βTcosθ	in(1/cosθ)	in(β)
						h	k	l				
<b>M<sub>02</sub>C</b>	34.40	2.6052	0.3300	109.9	169.7	0	2	1	1.18267	0.005502	0.04574	-5.1568
	34.44	2.6017	0.3300	59.8	85.4	0	0	2	1.1843	0.005502	0.04587	-5.1569
	37.95	2.3689	0.3298	184.1	137.8	2	0	0	1.30066	0.005443	0.05587	-5.1576
	39.44	2.2828	0.3297	566.6	0	1	2	1	1.3497	0.005416	0.06044	-5.1579
	39.48	2.2805	0.3297	269.5	0	1	0	2	1.35111	0.005415	0.06057	-5.158
	44.61	2.0297	0.3293	3.1	17.1	2	1	1	1.51802	0.005317	0.07776	-5.159
	52.14	1.7527	0.3288	87.4	101.2	2	2	1	1.75797	0.005155	0.10731	-5.1604
	52.18	1.7516	0.3288	51.3	59.5	2	0	2	1.75904	0.005154	0.10746	-5.1604
	52.52	1.7411	0.3288	0.4	0.4	1	3	1	1.76969	0.005147	0.10891	-5.1605
	61.58	1.5048	0.3283	48.9	49.2	0	4	0	2.04754	0.004923	0.15192	-5.162
	61.67	1.5028	0.3283	102.3	102.6	0	2	3	2.05033	0.00492	0.15241	-5.162
	69.55	1.3505	0.3280	98.1	89.5	3	2	1	2.28145	0.004702	0.19675	-5.163
	69.58	1.3500	0.3280	46.8	42.9	3	0	2	2.28228	0.004701	0.19693	-5.163
	71.43	1.3195	0.3279	0.6	0.7	2	3	2	2.33504	0.004647	0.20835	-5.1632
	72.50	1.3026	0.3279	15.7	16.7	0	4	2	2.36535	0.004615	0.21515	-5.1633
	74.66	1.2702	0.3278	52.8	52.7	2	4	0	2.4257	0.004549	0.22924	-5.1635
	74.75	1.2690	0.3278	100.3	100.5	2	2	3	2.42806	0.004547	0.2298	-5.1635
75.65	1.2560	0.3278	75.9	78.5	1	4	2	2.45312	0.004519	0.23589	-5.1636	
75.77	1.2544	0.3278	41.4	42.9	1	0	4	2.45623	0.004515	0.23666	-5.1636	
<b>Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N</b>	30.10	2.9662	0.2552	9.3	27.4	2	1	0	1.03875	0.004301	0.03491	-5.414
	33.06	2.7077	0.2549	5.5	35	2	1	1	1.1379	0.004265	0.04219	-5.4152
	40.78	2.2108	0.2542	112.6	0	2	2	1	1.39363	0.004158	0.06471	-5.418
	43.09	2.0974	0.2540	61.7	6618.7	3	1	0	1.46902	0.004123	0.07244	-5.4188
	45.31	1.9998	0.2538	32.7	41.8	3	1	1	1.54073	0.004088	0.0803	-5.4195
	59.04	1.5632	0.2527	10.1	11.6	4	1	1	1.97091	0.003838	0.13905	-5.4236

Fase	Posición 2 $\theta$ °	d <sub>hkl</sub>	$\beta_{hkl}$	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4sen $\theta$	$\beta T \cos\theta$	in(1/cos $\theta$ )	in( $\beta$ )
						h	k	l				
<b>Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N</b>	66.01	1.4141	0.2523	4.7	12.1	3	3	2	2.17894	0.003693	0.17601	-5.4253
	72.62	1.3007	0.2520	20.9	21.2	4	3	1	2.36873	0.003544	0.21591	-5.4266
	77.43	1.2316	0.2518	10.9	10.8	4	3	2	2.50168	0.003429	0.24809	-5.4273
<b>MoO<sub>2</sub></b>	24.54	3.6241	0.0439	0.2	1	0	1	1	0.85018	0.000748	0.02311	-7.1744
	24.80	3.5873	0.0437	0.3	0.7	1	1	0	0.85887	0.000745	0.0236	-7.1779
	29.59	3.0161	0.0408	0.3	0.1	-1	1	1	1.02155	0.000688	0.03372	-7.2476
	37.35	2.4056	0.0358	0.3	0.6	0	1	2	1.2808	0.000593	0.05409	-7.3768
	40.99	2.2001	0.0334	0.2	0.2	1	1	2	1.40044	0.000547	0.06538	-7.4466
	44.50	2.0341	0.0310	0.1	0.3	1	2	1	1.51469	0.000501	0.07739	-7.5213
	46.63	1.9461	0.0295	0.1	0.5	-2	0	2	1.58321	0.000473	0.08519	-7.5707
	46.63	1.9461	0.0295	0.1	0.7	2	0	2	1.58321	0.000473	0.08519	-7.5707
	53.64	1.7074	0.0243	0	0.6	-2	2	1	1.80463	0.000379	0.11379	-7.7638
	53.64	1.7074	0.0243	0.1	1.8	2	2	1	1.80463	0.000379	0.11379	-7.7638
	54.06	1.6951	0.0240	0.1	4.4	3	1	0	1.81767	0.000373	0.11565	-7.7773
	55.69	1.6492	0.0227	0	0.2	1	1	3	1.86829	0.000351	0.12305	-7.8324
	63.09	1.4724	0.0164	0.1	0.3	-1	3	1	2.09258	0.000244	0.15988	-8.1596
	69.63	1.3492	0.0094	0.1	0.1	1	0	4	2.28357	0.000135	0.1972	-8.714
	72.78	1.2983	0.0042	0.1	0.1	1	1	4	2.37311	0.000059	0.21692	-9.515

Tabla B-3. Planos difracciones correspondientes al catalizador NiMo-10.

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4senθ	βTcosθ	ln(1/cosθ)	ln(β)
						h	k	l				
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	29.46	3.0297	0.2319	11.6	8.2	1	1	1	1.01696	0.003915	0.03341	-5.5096
	34.37	2.6069	0.2314	318.6	317.5	0	2	1	1.18190	0.003859	0.04568	-5.5117
	34.42	2.6036	0.2314	179.3	177.8	0	0	2	1.18343	0.003858	0.04580	-5.5117
	37.93	2.3703	0.2311	566.1	534.3	2	0	0	1.29986	0.003815	0.05580	-5.5130
	39.41	2.2843	0.2310	1716	1756.3	1	2	1	1.34881	0.003795	0.06035	-5.5136
	39.45	2.2821	0.2310	821.9	831.1	1	0	2	1.35016	0.003795	0.06048	-5.5136
	52.11	1.7538	0.2301	278.4	278.2	2	2	1	1.75687	0.003607	0.10716	-5.5177
	52.14	1.7527	0.2300	156.8	156.2	2	0	2	1.75788	0.003607	0.10730	-5.5177
	61.54	1.5058	0.2296	156	157.1	0	4	0	2.04622	0.003443	0.15170	-5.5198
	61.62	1.5038	0.2296	315.6	328.9	0	2	3	2.04886	0.003441	0.15215	-5.5198
	69.50	1.3513	0.2293	309.1	310.7	3	2	1	2.28004	0.003289	0.19646	-5.5208
	69.53	1.3509	0.2293	148.3	149	3	0	2	2.28085	0.003288	0.19663	-5.5208
	72.45	1.3035	0.2293	43	43.8	0	4	2	2.36377	0.003228	0.21479	-5.5210
	72.56	1.3018	0.2293	15.8	16.5	0	0	4	2.36684	0.003226	0.21548	-5.5210
	74.61	1.2710	0.2293	155.5	162.2	2	4	0	2.42418	0.003183	0.22887	-5.5210
	74.69	1.2698	0.2293	306.6	324.9	2	2	3	2.42642	0.003182	0.22941	-5.5210
	75.60	1.2568	0.2293	233.1	231.5	1	4	2	2.45152	0.003162	0.23550	-5.5209
75.70	1.2553	0.2293	126.3	127.4	1	0	4	2.45447	0.003160	0.23622	-5.5209	
<b>Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N</b>	18.89	4.6936	0.1417	10.4	11.5	1	1	0	0.65647	0.002439	0.01365	-6.0025
	23.19	3.8323	0.1407	32.7	33.5	1	1	1	0.80400	0.002406	0.02062	-6.0091
	30.08	2.9685	0.1393	62.5	63.1	2	1	0	1.03794	0.002347	0.03485	-6.0197
	33.03	2.7098	0.1386	25	24.5	2	1	1	1.13703	0.002320	0.04213	-6.0243
	40.75	2.2126	0.1370	736.5	738.8	2	2	1	1.39255	0.002241	0.06460	-6.0364
	43.06	2.0990	0.1365	414.2	451	3	1	0	1.46789	0.002215	0.07232	-6.0400
	45.27	2.0013	0.1360	187.6	155.3	3	1	1	1.53953	0.002190	0.08016	-6.0435

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4senθ	βTcosθ	ln(1/cosθ)	ln(β)
						h	k	l				
<b>Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N</b>	47.41	1.9161	0.1355	13.7	23.4	2	2	2	1.60798	0.002166	0.08813	-6.0470
	49.47	1.8410	0.1351	1.4	0.9	3	2	0	1.67366	0.002141	0.09623	-6.0503
	51.47	1.7740	0.1346	36.6	35.8	3	2	1	1.73684	0.002117	0.10446	-6.0535
	55.32	1.6594	0.1338	4.6	7.1	4	0	0	1.85674	0.002068	0.12133	-6.0598
	58.99	1.5645	0.1330	59.4	61.1	4	1	1	1.96936	0.002020	0.13880	-6.0659
	62.53	1.4842	0.1322	53.4	53.8	4	2	0	2.07590	0.001972	0.15690	-6.0718
	64.25	1.4485	0.1318	11.7	11.6	4	2	1	2.12716	0.001948	0.16620	-6.0747
	65.96	1.4152	0.1314	32.3	32	3	3	2	2.17724	0.001924	0.17568	-6.0775
	69.29	1.3549	0.1307	12.2	12.5	4	2	2	2.27405	0.001876	0.19519	-6.0832
	70.93	1.3275	0.1303	33.2	34.7	4	3	0	2.32094	0.001852	0.20524	-6.0861
	72.56	1.3018	0.1299	136.6	144.2	4	3	1	2.36690	0.001828	0.21550	-6.0888
	72.56	1.3018	0.1299	17.1	18	5	1	0	2.36690	0.001828	0.21550	-6.0888
	74.17	1.2774	0.1296	28.2	27.7	5	1	1	2.41197	0.001804	0.22596	-6.0916
	77.35	1.2326	0.1289	71.1	70.6	4	3	2	2.49972	0.001756	0.24759	-6.0972
77.35	1.2326	0.1289	58.8	58.5	5	2	0	2.49972	0.001756	0.24759	-6.0972	
78.93	1.2119	0.1285	37.4	42.4	5	2	1	2.54245	0.001732	0.25876	-6.0999	
<b>Mo</b>	40.58	2.2211	0.0423	3	3	1	1	0	1.38722	0.000693	0.06407	-7.2105
	58.74	1.5705	0.0326	0.5	0.7	2	0	0	1.96185	0.000496	0.13758	-7.4705
	73.84	1.2823	0.0256	1	0.8	2	2	0	2.40277	0.000357	0.22379	-7.7152
<b>MoO<sub>2</sub></b>	26.01	3.4235	0.1684	179.6	134.2	0	1	1	0.90001	0.002864	0.02598	-5.8296
	36.76	2.4431	0.1720	24.5	29.1	-2	0	2	1.26114	0.002850	0.05235	-5.8083
	36.92	2.4328	0.1721	17.4	20.3	0	2	0	1.26650	0.002849	0.05282	-5.8078
	37.03	2.4254	0.1722	48.8	55.8	-2	1	1	1.27034	0.002849	0.05316	-5.8076
	37.30	2.4089	0.1723	15.1	18.5	0	0	2	1.27905	0.002849	0.05393	-5.8069
	37.50	2.3964	0.1724	27	24.9	2	0	0	1.28572	0.002849	0.05453	-5.8064
	53.02	1.7259	0.1811	20	18.7	-2	1	3	1.78526	0.002829	0.11107	-5.7569
	53.08	1.7239	0.1812	21	21	-2	2	2	1.78732	0.002828	0.11136	-5.7567

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller				βTcosθ	in(1/cosθ)	in(β)
						h k l			4senθ			
						h	k	l				
<b>MoO<sub>2</sub></b>	53.49	1.7117	0.1814	33	45	0	2	2	1.80002	0.002828	0.11314	-5.7551
	53.64	1.7072	0.1816	23.6	31.5	2	2	0	1.80476	0.002828	0.11381	-5.7545
	54.13	1.6929	0.1819	25.1	23.3	2	1	1	1.82000	0.002827	0.11598	-5.7525
	60.15	1.5371	0.1867	14.5	15.3	0	3	1	2.00450	0.002820	0.14459	-5.7265
	60.68	1.5250	0.1873	12.8	13.8	0	1	3	2.02040	0.002821	0.14727	-5.7235
	66.59	1.4031	0.1929	15.2	15.5	-2	3	1	2.19586	0.002814	0.17931	-5.6940

Tabla B-4. Planos difracciones correspondientes al catalizador NiMo-15.

Fase	Posición 2θ°	d <sub>hkl</sub>	β <sub>hkl</sub>	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4senθ	βTcosθ	in(1/cosθ)	in(β)
						h	k	l				
Mo <sub>2</sub> C	34.50	2.5974	0.2119	33.8	32.3	0	0	2	1.1862	0.0035315	0.04603	-5.6000
	34.54	2.5946	0.2118	70.3	67.9	0	2	1	1.1875	0.0035306	0.04613	-5.6002
	38.12	2.3591	0.2088	116.5	120.7	2	0	0	1.3061	0.0034445	0.05637	-5.6146
	39.57	2.2754	0.2075	176	177	1	0	2	1.3541	0.0034069	0.06086	-5.6211
	39.61	2.2735	0.2074	348.6	348.7	1	2	1	1.3552	0.0034060	0.06097	-5.6213
	52.35	1.7463	0.1924	29.6	32.1	2	0	2	1.7644	0.0030133	0.10818	-5.6965
	52.38	1.7454	0.1923	59.1	64.1	2	2	1	1.7652	0.0030123	0.10830	-5.6967
	61.84	1.4991	0.1759	64.8	67.3	0	2	3	2.0553	0.0026337	0.15328	-5.7861
	61.92	1.4974	0.1757	31.4	33.9	0	4	0	2.0576	0.0026303	0.15368	-5.7870
	69.86	1.3453	0.1562	31.1	33.1	3	0	2	2.2902	0.0022354	0.19862	-5.9047
	69.88	1.3449	0.1561	61.7	65.1	3	2	1	2.2909	0.0022340	0.19877	-5.9052
	75.01	1.2652	0.1391	62.9	67.2	2	2	3	2.4352	0.0019257	0.23153	-6.0209
	75.08	1.2642	0.1388	32	34.8	2	4	0	2.4371	0.0019212	0.23199	-6.0228
	75.93	1.2522	0.1355	24.4	23.9	1	0	4	2.4607	0.0018642	0.23775	-6.0472
76.02	1.2509	0.1351	49.1	46.7	1	4	2	2.4632	0.0018579	0.23838	-6.0499	
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	23.25	3.8224	0.1638	14.9	16.1	1	1	1	0.8061	0.0028000	0.02073	-5.8574
	30.16	2.9608	0.1607	29.7	31.8	2	1	0	1.0406	0.0027087	0.03504	-5.8762
	33.12	2.7028	0.1592	12.7	15.1	2	1	1	1.1399	0.0026641	0.04235	-5.8855
	40.86	2.2069	0.1547	350.6	350.4	2	2	1	1.3962	0.0025309	0.06496	-5.9142
	43.18	2.0936	0.1532	195.8	197.8	3	1	0	1.4717	0.0024863	0.07272	-5.9242
	45.40	1.9962	0.1516	90.6	92.2	3	1	1	1.5435	0.0024414	0.08061	-5.9346
	51.61	1.7694	0.1467	16.8	16.8	3	2	1	1.7413	0.0023045	0.10506	-5.9679
	59.16	1.5605	0.1393	28.8	31.4	4	1	1	1.9745	0.0021138	0.13963	-6.0196
	62.71	1.4804	0.1351	25.2	26.7	4	2	0	2.0813	0.0020138	0.15786	-6.0499
	66.15	1.4115	0.1306	14.9	18.4	3	3	2	2.1829	0.0019098	0.17677	-6.0840
	71.15	1.3241	0.1229	16.1	18.7	4	3	0	2.3269	0.0017447	0.20656	-6.1446

Fase	Posición 2 $\theta$	d <sub>hkl</sub>	$\beta_{hkl}$	I <sub>calc</sub>	I <sub>obs</sub>	Índices de Miller			4sen $\theta$	$\beta T \cos\theta$	ln(1/cos $\theta$ )	ln( $\beta$ )
						h	k	l				
							72.78	1.2984				
	74.39	1.2741	0.1170	12.8	13	5	1	1	2.4182	0.0016269	0.22744	-6.1937
<b>Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N</b>	77.59	1.2294	0.1103	33.6	37.9	4	3	2	2.5062	0.0015010	0.24925	-6.2524
	77.59	1.2294	0.1103	27.3	30.8	5	2	0	2.5062	0.0015010	0.24925	-6.2524
	79.18	1.2088	0.1067	17.9	19.9	5	2	1	2.5490	0.0014345	0.26052	-6.2864
<b>Mo</b>	40.60	2.2205	0.2589	19	20.4	1	1	0	1.3876	0.0042388	0.06411	-5.3994
	58.76	1.5701	0.2575	3.1	3.2	2	0	0	1.9623	0.0039168	0.13766	-5.4048
	73.86	1.2820	0.2567	6.2	5	2	1	1	2.4034	0.0035819	0.22393	-5.4079

Tabla B-5. Planos difracciones correspondientes al catalizador NiMo-20.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{catc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4sen\theta$	$\beta T \cos\theta$	$in(1/\cos\theta)$	$in(\beta)$
						h	k	l				
Mo <sub>2</sub> C	34.35	2.6084	0.2086	105.4	99.8	0	2	1	1.18123	0.003479	0.04562	-5.6154
	34.41	2.6038	0.2086	63.2	60	0	0	2	1.18330	0.003478	0.04579	-5.6154
	37.95	2.3690	0.2082	190	146.3	2	0	0	1.30059	0.003437	0.05587	-5.6174
	39.40	2.2850	0.2081	595.5	488.6	1	2	1	1.34838	0.003419	0.06031	-5.6182
	39.46	2.2820	0.2081	278.9	234.4	1	0	2	1.35022	0.003418	0.06049	-5.6182
	52.11	1.7537	0.2068	93.2	0	2	2	1	1.75693	0.003242	0.10717	-5.6244
	52.15	1.7523	0.2068	55.1	0	2	0	2	1.75831	0.003241	0.10736	-5.6244
	61.49	1.5069	0.2060	54.3	54	0	4	0	2.04472	0.003089	0.15144	-5.6283
	61.61	1.5042	0.2060	109.3	114.5	0	2	3	2.04832	0.003087	0.15206	-5.6284
	69.52	1.3510	0.2054	105.9	0	3	2	1	2.28062	0.002945	0.19658	-5.6310
	69.56	1.3504	0.2054	49.7	0	3	0	2	2.28171	0.002944	0.19681	-5.6310
	72.40	1.3042	0.2053	15.2	17.6	0	4	2	2.36245	0.002891	0.21449	-5.6318
	74.58	1.2715	0.2051	53	53.8	2	4	0	2.42331	0.002849	0.22866	-5.6323
	74.69	1.2699	0.2051	104.5	109.2	2	2	3	2.42634	0.002846	0.22939	-5.6323
75.55	1.2574	0.2051	80	104.2	1	4	2	2.45030	0.002829	0.23520	-5.6325	
75.70	1.2554	0.2051	44.8	59.5	1	0	4	2.45430	0.002827	0.23618	-5.6325	
Ni <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> N	18.89	4.6946	0.1344	15.5	16.2	1	1	0	0.65630	0.002313	0.01364	-6.0556
	23.19	3.8331	0.1335	55.8	57.1	1	1	1	0.80380	0.002282	0.02061	-6.0622
	30.07	2.9691	0.1321	102.1	105.6	2	1	0	1.03770	0.002227	0.03484	-6.0724
	33.02	2.7104	0.1315	38.7	45.6	2	1	1	1.13676	0.002201	0.04211	-6.0766
	40.74	2.2131	0.1302	1213.1	1279.5	2	2	1	1.39226	0.002130	0.06457	-6.0872
	43.05	2.0995	0.1298	691.4	0	3	1	0	1.46756	0.002107	0.07229	-6.0903
	45.26	2.0018	0.1294	312.9	0	3	1	1	1.53918	0.002084	0.08012	-6.0931
	47.40	1.9166	0.1290	21.9	77.4	2	2	2	1.60763	0.002062	0.08809	-6.0958
	51.46	1.7744	0.1284	63.6	95.9	3	2	1	1.73643	0.002019	0.10440	-6.1008
	58.98	1.5649	0.1273	6.7	11.9	3	3	0	1.96893	0.001934	0.13873	-6.1092

Fase	Posición $2\theta^\circ$	Índices de Miller										
		$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	h			k			l
						h	k	l	h	k	l	
	58.98	1.5650	0.1273	99.2	177.4	4	1	1	1.96893	0.001934	0.13873	-6.1092
	60.76	1.5231	0.1271	11.5	12.7	3	3	1	2.02287	0.001914	0.14769	-6.1110
	62.51	1.4846	0.1269	92.4	90.7	4	2	0	2.07542	0.001893	0.15682	-6.1127
	64.24	1.4488	0.1267	21.2	22.3	4	2	1	2.12669	0.001872	0.16611	-6.1144
	65.94	1.4155	0.1265	57.2	85.9	3	3	2	2.17674	0.001852	0.17559	-6.1159
	69.28	1.3552	0.1261	20.7	22.2	4	2	2	2.27353	0.001811	0.19509	-6.1187
	70.92	1.3278	0.1260	56.5	63.2	4	3	0	2.32040	0.001791	0.20512	-6.1199
	72.54	1.3021	0.1258	29.2	31.5	5	1	0	2.36636	0.001771	0.21538	-6.1210
	72.54	1.3021	0.1258	239.4	258.4	4	3	1	2.36636	0.001771	0.21538	-6.1210
	74.15	1.2777	0.1257	49.9	47.8	5	1	1	2.41144	0.001751	0.22584	-6.1220
	77.33	1.2329	0.1255	126.5	898.9	4	3	2	2.49914	0.001710	0.24744	-6.1237
	77.33	1.2329	0.1255	107.2	761.5	5	2	0	2.49914	0.001710	0.24744	-6.1237

**Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N**

Tabla B-6. Planos de difracción correspondientes al catalizador NiW-0.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{cate}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4\text{sen}\theta$	$\beta T \cos\theta$	$\ln(1/\cos\theta)$	$\ln(\beta)$
						h	k	l				
W <sub>2</sub> C	27.31	3.2625	0.4758	1.4	5.4	1	0	1	0.9444	0.00807	0.0287	-4.7909
	34.45	2.6012	0.4729	293.5	288.3	1	1	0	1.1845	0.007884	0.0459	-4.797
	38.01	2.3653	0.4715	323.6	336.7	0	0	2	1.3026	0.00778	0.0561	-4.8001
	39.50	2.2794	0.4709	702.8	709.4	1	1	-1	1.3517	0.007734	0.0606	-4.8014
	39.50	2.2794	0.4709	684.8	691.2	1	1	1	1.3517	0.007734	0.0606	-4.8014
	52.23	1.7500	0.4653	106.1	98.9	1	1	-2	1.7606	0.007292	0.1077	-4.8133
	52.23	1.7500	0.4653	123.6	115.3	1	1	2	1.7606	0.007292	0.1077	-4.8133
	61.71	1.5018	0.4609	260.9	275.1	3	0	0	2.0516	0.006905	0.1526	-4.8229
	69.67	1.3484	0.4568	136.4	141.8	1	1	-3	2.2849	0.006544	0.1975	-4.8317
	69.67	1.3484	0.4568	125.7	130.7	1	1	3	2.2849	0.006544	0.1975	-4.8317
	72.63	1.3006	0.4552	34.8	36.9	2	2	0	2.369	0.006402	0.216	-4.8352
	74.83	1.2678	0.4540	270.2	292.5	3	0	2	2.4302	0.006294	0.2303	-4.8378
75.79	1.2541	0.4535	100.7	102.4	2	2	-1	2.4569	0.006246	0.2368	-4.839	
75.79	1.2541	0.4535	103.4	105.1	2	2	1	2.4569	0.006246	0.2368	-4.839	
40.26	2.2382	0.2690	1053.3	1089.3	1	1	0	1.3766	0.004409	0.063	-5.3611	
58.25	1.5827	0.2140	179.4	179.3	2	0	0	1.9468	0.003262	0.1352	-5.5902	
73.18	1.2922	0.1798	364.6	361.9	2	1	1	2.3843	0.00252	0.2195	-5.7642	

Tabla B-7. Planos de difracción correspondientes al catalizador NiW-5.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4sen\theta$	$\beta T \cos\theta$	$in(1/\cos\theta)$	$in(\beta)$
						h	k	l				
WC	31.49	2.8389	0.1644	364	385.3	0	0	1	1.0853	0.002762	0.0382	-5.8534
	35.67	2.5149	0.1786	850.5	861.3	1	0	0	1.2252	0.002967	0.0493	-5.7708
	48.31	1.8825	0.2178	821.2	1092.6	1	0	1	1.6368	0.003468	0.0916	-5.5725
	64.08	1.4520	0.2634	184	173.1	1	1	0	2.1220	0.003897	0.1653	-5.3822
	65.73	1.4194	0.2682	56.8	61.1	0	0	2	2.1707	0.003931	0.1744	-5.3643
	73.15	1.2927	0.2897	208.5	234.7	1	1	1	2.3835	0.004060	0.2193	-5.2872
	75.55	1.2574	0.2968	100.2	103.9	2	0	0	2.4503	0.004094	0.2352	-5.2630
	77.09	1.2361	0.3013	189.9	197.7	1	0	2	2.4925	0.004113	0.2458	-5.2477
	34.42	2.6037	0.3870	65.4	62.4	1	1	0	1.1834	0.006452	0.0458	-4.9975
	38.01	2.3654	0.3868	71	73.7	0	0	2	1.3026	0.006383	0.0560	-4.9981
39.47	2.2810	0.3867	164.1	170	1	1	-1	1.3508	0.006353	0.0605	-4.9983	
52.20	1.7508	0.3860	35.5	36	1	1	2	1.7599	0.006050	0.1076	-5.0001	
61.65	1.5032	0.3856	58.2	63	3	0	0	2.0497	0.005779	0.1523	-5.0012	
69.65	1.3488	0.3853	34.3	35.8	1	1	-3	2.2843	0.005520	0.1973	-5.0020	
74.77	1.2687	0.3851	59.5	60.6	3	0	2	2.4286	0.005341	0.2299	-5.0024	
75.71	1.2552	0.3851	24.2	24.6	2	2	1	2.4547	0.005307	0.2363	-5.0024	
43.74	2.0681	0.3955	63.3	66.9	1	1	1	1.4898	0.006407	0.0747	-4.9758	
50.95	1.7910	0.3952	28.9	29.6	2	0	0	1.7203	0.006226	0.1023	-4.9767	
74.92	1.2664	0.3942	15.2	15.6	2	2	0	2.4329	0.005462	0.2310	-4.9790	
40.26	2.2381	0.0665	10	9.6	1	1	0	1.3767	0.001089	0.0630	-6.7592	
58.25	1.5825	0.0687	2.3	2.1	2	0	0	1.9469	0.001048	0.1352	-6.7258	
73.19	1.2921	0.0729	6.5	7.8	2	1	1	2.3845	0.001021	0.2195	-6.6674	

**Tabla B-8.** Planos de difracción correspondientes al catalizador NiW-10.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4sen\theta$	$\beta T \cos\theta$	$in(1/\cos\theta)$	$in(\beta)$
						h	k	l				
WC	31.50	2.8382	0.1574	649.4	654.5	0	0	1	1.0856	0.002644	0.0383	-5.8974
	35.69	2.5139	0.1725	1471.9	1417.1	1	0	0	1.2256	0.002866	0.0493	-5.8057
	48.32	1.8819	0.2137	1271.5	1384.4	1	0	1	1.6373	0.003403	0.0917	-5.5915
	64.11	1.4514	0.2611	238.9	229.7	1	1	0	2.1228	0.003863	0.1654	-5.3910
	65.75	1.4191	0.2660	72.4	75.6	0	0	2	2.1712	0.003899	0.1745	-5.3725
	73.18	1.2922	0.2882	241.5	288.7	1	1	1	2.3843	0.004039	0.2195	-5.2923
	75.59	1.2570	0.2955	112.4	116.6	2	0	0	2.4512	0.004076	0.2354	-5.2673
	77.12	1.2358	0.3002	208.9	219.2	1	0	2	2.4932	0.004097	0.2459	-5.2516
	18.76	4.7265	0.1359	1.9	4	0	0	1	0.6519	0.002340	0.0135	-6.0444
	19.74	4.4949	0.1357	5.2	3.6	1	0	0	0.6855	0.002333	0.0149	-6.0458
W <sub>2</sub> C	34.53	2.5951	0.1328	3.9	6.6	1	1	0	1.1873	0.002213	0.0461	-6.0672
	38.05	2.3632	0.1322	5.2	4.5	0	0	2	1.3038	0.002181	0.0562	-6.0719
	39.59	2.2748	0.1319	7.8	7.8	1	1	-1	1.3545	0.002166	0.0609	-6.0739
	39.59	2.2748	0.1319	13.1	13.1	1	1	1	1.3545	0.002166	0.0609	-6.0739
	40.09	2.2474	0.1318	1.6	1.6	2	0	0	1.3709	0.002161	0.0625	-6.0746
	43.22	2.0918	0.1313	1.2	1.5	1	0	2	1.4730	0.002130	0.0729	-6.0786
	52.32	1.7473	0.1298	4.6	4.9	1	1	-2	1.7634	0.002034	0.1080	-6.0897
	56.46	1.6286	0.1292	1	1.3	2	0	2	1.8919	0.001988	0.1266	-6.0942
	57.61	1.5988	0.1291	2.8	2.6	2	1	-1	1.9272	0.001974	0.1321	-6.0955
	57.61	1.5988	0.1291	3.8	3.4	2	1	1	1.9272	0.001974	0.1321	-6.0955
61.88	1.4983	0.1285	2.3	5	3	0	0	2.0564	0.001924	0.1535	-6.0997	
67.89	1.3795	0.1279	1.4	0.9	2	1	-2	2.2336	0.001851	0.1868	-6.1050	
69.77	1.3467	0.1277	2.7	3.2	1	1	3	2.2878	0.001828	0.1981	-6.1065	
74.99	1.2654	0.1272	1.8	1.2	3	0	2	2.4349	0.001762	0.2314	-6.1099	

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4\text{sen}\theta$	$\beta T \cos\theta$	$\ln(1/\cos\theta)$	$\ln(\beta)$
						h	k	l				
	43.91	2.0602	0.3150	74.8	64.5	1	1	1	1.4955	0.005099	0.0753	-5.2035
Ni	51.15	1.7842	0.3145	31.6	30.5	2	0	0	1.7269	0.004951	0.1031	-5.2050
	75.26	1.2616	0.3134	12.2	10.5	2	2	0	2.4422	0.004332	0.2332	-5.2086
	40.23	2.2398	0.8390	229.7	210	1	1	0	1.3756	0.01375	0.0629	-4.2238
W	58.20	1.5838	1.0329	39.8	41.6	2	0	0	1.9454	0.01575	0.1349	-4.0158
	73.12	1.2932	1.1916	81.6	84.7	2	1	1	2.3826	0.01671	0.2191	-3.8729

Tabla B-9. Planos de difracción correspondientes al catalizador NiW-15.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4\text{sen}\theta$	$\beta T \cos\theta$	$\ln(1/\cos\theta)$	$\ln(\beta)$
						h	k	l				
WC	31.51	2.8373	0.1712	685.2	678.1	0	0	1	1.0859	0.002875	0.0383	-5.8134
	35.70	2.5132	0.1842	1568.4	1523.8	1	0	0	1.2260	0.003059	0.0493	-5.7402
	48.34	1.8813	0.2206	1401.5	1514.9	1	0	1	1.6378	0.003513	0.0917	-5.5595
	64.13	1.4510	0.2638	278.5	268.8	1	1	0	2.1235	0.003902	0.1655	-5.3808
	65.77	1.4186	0.2683	85.1	91.1	0	0	2	2.1719	0.003932	0.1746	-5.3639
	73.20	1.2919	0.2888	292.1	335.7	1	1	1	2.3850	0.004047	0.2197	-5.2902
	75.61	1.2566	0.2956	138.2	150.8	2	0	0	2.4520	0.004076	0.2356	-5.2670
	77.15	1.2354	0.2999	257.7	282.2	1	0	2	2.4940	0.004093	0.2461	-5.2524
	44.05	2.0541	0.2635	175.9	179.5	1	1	1	1.5000	0.004264	0.07578	-5.3819
	51.32	1.7789	0.2629	79.1	77.9	2	0	0	1.7321	0.004137	0.10382	-5.3840
75.52	1.2578	0.2616	39.1	40.1	2	2	0	2.4495	0.003609	0.23501	-5.3892	

Tabla B-10. Planos de difracción correspondientes al catalizador NiW-20.

Fase	Posición $2\theta^\circ$	$d_{hkl}$	$\beta_{hkl}$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	Índices de Miller			$4\text{sen}\theta$	$\beta T \cos\theta$	$\text{in}(1/\cos\theta)$	$\text{in}(\beta)$
						h	k	l				
	31.562	2.832352	0.1514	740.5	729.4	0	0	1	1.08784	0.002543	0.03842	-5.9361
	35.718	2.511684	0.157425	1682.8	1669.8	1	0	0	1.22670	0.002615	0.04939	-5.8970
	48.396	1.879219	0.184305	1447.9	1527.1	1	0	1	1.63956	0.002934	0.09197	-5.7394
WC	64.171	1.450121	0.234484	271.9	277.3	1	1	0	2.12474	0.003467	0.16575	-5.4986
	65.901	1.416176	0.241113	81.9	80.6	0	0	2	2.17566	0.003531	0.17538	-5.4707
	73.276	1.290781	0.272028	274.2	309.2	1	1	1	2.38703	0.003810	0.22012	-5.3501
	75.665	1.255842	0.283026	127.8	136.1	2	0	0	2.45342	0.003901	0.23597	-5.3104
	44.096	2.051976	0.214991	259.3	272.7	1	1	1	1.50153	0.003478	0.07594	-5.5854
Ni	51.374	1.777064	0.269154	113.8	114.5	2	0	0	1.73382	0.004233	0.10406	-5.3607
	75.614	1.256574	0.417916	50.9	52.5	2	2	0	2.45201	0.005763	0.23562	-4.9207

## Anexo C

### Propiedades ópticas de los catalizadores NiMo y NiW

**Tabla C-1.** Propiedades ópticas de la serie de catalizadores NiMo.

<b>Muestra</b>	<b>Transmitancia</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Índice de refracción</b>
NiMo-0	0.9395	0.0271	1.3751
NiMo-5	0.8192	0.0866	1.3725
NiMo-10	0.8433	0.0740	1.3750
NiMo-15	0.9120	0.0410	1.3750
NiMo-20	0.9190	0.0367	1.3753

**Tabla C-2.** Propiedades ópticas de la serie de catalizadores de NiW

<b>Muestra</b>	<b>Transmitancia</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Índice de refracción</b>
NiW-0	0.9093	0.04128	1.3750
NiW-5	0.9077	0.04211	1.3750
NiW-10	0.9507	0.02199	1.3750
NiW-15	0.9247	0.03402	1.3750
NiW-20	0.9577	0.01881	1.3750