



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA



POSGRADO EN ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

**EVALUACIÓN CINÉTICA DE MATERIALES CoMo
SOPORTADOS EN ALÚMINA/TITANIA EN
REACCIONES DE HIDRODESOXIGENACIÓN DE
FENOL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)

PRESENTA:

I.Q. ITZAYANA PINZÓN RAMOS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

ASESOR:

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

MÉXICO, CD. MX., 02 DE JULIO DE 2019

Sinodales designados por
La Comisión Académica del Posgrado
en Energía y Medio Ambiente

Presidente

Dra. Nancy C. Martin Guaregua

Secretario

Dr. J. Andrés Tavizón Pozos

Vocal

Dr. Carlos E. Santolalla Vargas

Agradecimientos

Está tesis está dedicada a mis padres Marina Ramos Alvaréz y Guillermo Pinzón Rivera que, aunque ya no estén conmigo físicamente, siempre los tengo en mis pensamientos y en mi corazón. No tengo palabras para agradecer todo lo que hicieron por mí y mis hermanos, sus sacrificios, su apoyo incondicional, su cariño, alegría y amor hacia nosotros y solo le pido a Dios que nos de la fuerza para salir adelante. En donde quiera que se encuentren espero estén muy orgullosos de mí.

Quiero agradecer a mis hermanos (Karen, Abel y Magi) por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas al igual que mi cuñado y mis sobrinos Evelyn y Jasson, por ser la razón por la que no me doy por vencida y sigo luchando por mis sueños, para ser su modelo a seguir, saben que los quiero mucho y sé que ustedes también son capaces de lograr lo que se propongan.

A mi tía Bertha y mi prima Perla, por apoyarnos incondicionalmente, estar siempre al pendiente de nosotros y no dejarnos solos, muchas gracias, saben que las quiero mucho al igual que a Sergio, Yohana y Yunely.

A mis asesores el Dr. Omar Castillo y el Dr. José Antonio de los Reyes por todo el apoyo que me brindaron al realizar este posgrado, por sus consejos y enseñanzas.

A los sinodales de esta tesis a la Dra. Nancy, el Dr. Tavizón y el Dr. Santolalla por su gran aporte y consejos para mejorar la tesis, en verdad muchas gracias.

A todos mis compañeros del grupo de investigación del Laboratorio de Ingeniería de Reactores aplicada a Sistemas Químicos y Biológicos, gracias por todo su apoyo, por los buenos momentos que hemos vivido y sobre todo por su amistad.

A mis compañeros del PEMA, gracias por los buenos y divertidos momentos que pasamos en la maestría y por su amistad.

También agradezco a mis compañeros del grupo de Catálisis Ambiental, por brindarme su apoyo cuando lo necesité y por su amistad.

Quiero agradecer a mi mejor amigo en el mundo mundial José Hilario, muchas gracias por todos los momentos que pasamos juntos, por tu apoyo, por tu amistad, por estar ahí en los momentos más difíciles de mi vida, sabes que te quiero y aprecio mucho, también agradezco a tu mamá y hermanas por ser parte de mi vida y apoyarme siempre.

Agradezco a mi amigo David y mi amiga Cony por su amistad y apoyo incondicional, saben que los quiero mucho y cuentan conmigo para lo que sea.

Agradezco a mis amigas Angelina, Tania y Yesica, por su amistad durante todos estos años y que a pesar de la distancia nuestra amistad sigue intacta, las quiero chicas.

A mis amigas Ingrid, Reyna, Ilda, Emily, Vale, Diana, Brenda, Adri, que siempre me ha apoyado y confían en mí, por su gran amistad en verdad se los agradezco mucho.

Al CONACyT-SENER por la beca otorgada para el desarrollo de este proyecto

A todos mis amig@s y familiares que no mencioné en esta lista porque no terminaría, quiero que sepan que los quiero mucho y les doy gracias por todo el apoyo que me brindaron durante el desarrollo de este proyecto y durante toda mi vida, les agradezco infinitamente.

Resumen

El aumento en la generación de Gases de Efecto Invernadero (GEI) ha provocado efectos negativos al planeta, una alternativa para reducir estos gases es la producción de biocombustibles que sean compatibles con los combustibles de origen fósil, para empezar a sustituirlos parcialmente. Los biocombustibles segunda generación son interesantes debido a que provienen de biomasa residual y los productos que se obtienen son hidrocarburos similares a los derivados del petróleo. Sin embargo, aún se requiere investigar la reacción desde el punto de vista catalítico y cinético para implementarla a escala industrial. En este trabajo se realizó una evaluación cinética de catalizadores a base de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con relación atómica $\text{Al}/\text{Ti}=2$ (AT2), variando el contenido de Mo en 10, 12 y 15% en peso, para la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO) de fenol. La síntesis del soporte se realizó por el método de sol-gel para obtener mejores propiedades texturales, los metales (Co y Mo) se sintetizaron por el método de impregnación incipiente, manteniendo constante la relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.2$. Los materiales se caracterizaron por Fisisorción de N_2 , Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés), Reducción a Temperatura Programada (TPR, por sus siglas en inglés) y Espectroscopía Raman. Los catalizadores fueron activados ex-situ bajo una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 15 % en volumen a 400°C durante 2h.

Estos catalizadores se evaluaron en un reactor por lotes a diferentes condiciones de operación, se varió la temperatura de reacción de 280 , 320 y 360°C y la presión en 3, 4 y 5.5 MPa. Para obtener optimizar las condiciones de operación del proceso y utilizar el mínimo número de experimentos, se realizó un diseño de experimentos utilizando el Método de Superficie de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) y en este caso se escogió el diseño propuesto por Box-Behnken por presentar el menor número de experimentos respecto a las variables y niveles propuestas en este trabajo. Los resultados de esta evaluación mostraron que el catalizador con 12% de Mo, presentó mayor actividad en términos de la velocidad de reacción inicial, con un valor de $73.8 \times 10^{-8} [\text{mol}_{\text{fenol}}/\text{g}_{\text{cat}}\text{s}]$ siendo 55% mayor que el catalizador con 10% de Mo y 30% mayor que el de 15% de Mo, además presentó una alta selectividad hacia la ruta de Desoxigenación Directa (DOD) en resultados experimentales. El modelo obtenido por el diseño de Box- Behnken sugiere que las mejores condiciones del proceso son: temperatura de 360°C , presión de 5.5 MPa y 12.5 % de carga de Mo en los catalizadores. Sin embargo, los resultados del análisis ANOVA mostraron que el porcentaje de correlación ajustado de los valores del modelo con respecto a los valores experimentales fueron del 84.7 % por lo que, se requiere un número de experimentos mayor para que el ajuste sea más confiable.

Los resultados del análisis de TPR, permitieron obtener una relación entre especies tetraédricas, octaédricas y la velocidad de reacción, obteniendo un valor mínimo (0.48) para el catalizador con 12% de Mo, que fue el más activo con respecto a la carga. El análisis de la espectroscopia Raman para los catalizadores de Mo/AT2 mostró que para el catalizador con 12% de Mo, las especies que se forman en la superficie del catalizador,

como heptamolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) y octamolibdatos ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) son las especies que permiten generar la fase activa de los catalizadores sin formar agregados tridimensionales, y el Co es un elemento que promueve la formación de estas especies. Con esta información, se propusieron los esquemas tridimensionales de los catalizadores al aumentar la carga de Mo. Los experimentos realizados a diferentes temperaturas y presión, mostraron que la velocidad de reacción inicial aumenta para los tres catalizadores de manera considerable (exponencialmente), donde el catalizador con 12 % de Mo fue más activo que los catalizadores con 10 y 15% de Mo. El análisis de contribución mostró que los catalizadores estudiados favorecen la producción de benceno que es la ruta de DOD (Desoxigenación Directa), que concuerda con los resultados de las energías de activación aparentes calculadas para el catalizador con 12 % de Mo, en donde se obtuvo que se necesita menor energía para producir benceno que para producir ciclohexano y ciclohexeno. Por último en este trabajo se concluye que las interacciones de las especies que se forman en la superficie del catalizador comienzan desde la síntesis del soporte (las propiedades de estos materiales), su interacción metal-soporte, carga de los metales, la activación de los mismos y su comportamiento en la reacción. Esto puede dar lugar a un mayor entendimiento del proceso. Por otra parte, el método de -superficie de respuesta es una herramienta muy útil para lograr desarrollar este tipo de procesos de una manera más eficiente.

Resumen	
Introducción	1
CAPÍTULO I	4
1.Generalidades y Antecedentes	4
1.1. Bio-aceite de pirólisis.....	4
1.2. Hidrodesoxigenación.....	5
1.2.1. Esquemas de reacción propuestos para la HDO de fenol.....	6
1.2.2. Efecto de la Temperatura en el proceso de HDO.....	7
1.2.3. Efecto de la presión en el proceso de HDO.....	9
1.3. Catalizadores para el proceso de HDO.....	10
1.3.1. Efecto de la fase activa y promotor.....	11
1.3.2. Tipos de sitios en los catalizadores.....	13
1.3.3. Soportes de óxidos mixtos: Al ₂ O ₃ -TiO ₂	15
1.4. Diseño de experimentos y optimización (RSM, Box-Behnken).....	17
1.5. Conclusiones del análisis bibliográfico.....	18
CAPÍTULO II	19
2. Pregunta de investigación	19
2.1. Objetivo general	19
2.2. Objetivos particulares	19
CAPÍTULO III	20
3. Metodología	20
3.1. Síntesis de materiales.....	20
3.1.1. Síntesis de soporte.....	20
3.1.2. Síntesis de catalizadores.....	20
3.2. Técnicas de caracterización.....	21
3.2.1. Fisisorción de Nitrógeno.....	21
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	21
3.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	21
3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	22
3.2.5. Espectroscopía Raman.....	22
3.3. Análisis Termodinámico.....	22
3.3.1. Equilibrio sólido-líquido.....	23
3.3.2. Solubilidad fenol-solvente.....	23
3.4. Evaluación cinética.....	23
3.4.1. Activación de los catalizadores.....	24
3.5. Diseño de experimentos por el Método de Superficie de Respuesta (RSM).....	25
3.5.1. Análisis de productos de reacción.....	26
3.5.2. Análisis de contribución.....	26
3.5.3. Energía de Activación.....	27
CAPÍTULO IV	28
4. Resultados de caracterización	28
4.1. Caracterización del soporte Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (AT2).....	28
4.2. Caracterización de Mo soportado en AT2.....	32
4.2.1. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis del Mo/AT2.....	32
4.2.2. Reducción a temperatura programada de Mo soportado en AT2.....	33

4.2.3.	Espectroscopía Raman del Mo soportado en AT2	35
4.3.	Caracterización de CoMo Soportado en AT2.....	38
4.3.1.	Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis de catalizadores soportados de CoMo/AT2....	38
4.3.2.	Reducción a Temperatura Programada de catalizadores soportados de CoMo/AT2	40
4.3.3.	Espectroscopía Raman de los catalizadores CoMo soportados en AT2.....	44
CAPÍTULO V		46
5.	Resultados evaluación cinética de la reacción de HDO de fenol	46
5.1.	Estudio termodinámico.....	46
5.1.1.	Equilibrio fenol-solvente	46
5.1.2.	Solubilidad fenol-solvente.....	48
5.2.	Método de Superficie de Respuesta	51
5.3.	Efecto de la carga de Mo en reacciones HDO de fenol.....	57
5.4.	Análisis de Contribución de la HDO de fenol.....	62
5.5.	Efecto de las condiciones de operación en las reacciones de HDO de fenol	64
5.5.1.	Efecto de la Temperatura sobre la HDO de fenol	64
5.5.2.	Energía de activación aparente para los productos de HDO de fenol	67
5.5.3.	Efecto de la Presión sobre la HDO de fenol.....	68
CAPITULO VI.....		71
6.	Discusión general	71
7.	. Conclusiones generales.....	75
8.	Perspectivas y trabajo a futuro	76
CAPITULO VII.....		77
Referencias		77
Apéndice A		85
Apéndice B		88
Apéndice C		90
Apéndice D		91
Apéndice E		93

Introducción

El calentamiento global se considera la consecuencia más grave de la contaminación ambiental a nivel mundial, fundamentalmente por el aumento de la concentración de gases emitidos en la atmósfera, que se han ido acumulando a través del tiempo. La quema de combustibles fósiles es una de las principales fuentes de emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI) que en conjunto provienen de actividades industriales, transporte, incendios forestales, deforestación, actividad agrícola, descomposición de desechos entre otras.

Los gases de efecto invernadero han incrementado en los últimos años, representando el 26% de emisiones en el sector transporte en el 2017 en México (MITECO, 2019). Este problema se debe esencialmente al aumento de la población y por consecuencia el aumento en el precio y demanda de los combustibles. Por este motivo se han buscado nuevas alternativas para la obtención de biocombustibles líquidos que cubran, en principio, parte de la demanda mundial (Nigam y Singh, 2010).

La sustitución de los combustibles fósiles derivados del petróleo, por otros de origen vegetal, animal o residual cobra importancia en estos años por razones fundamentales, como el hecho de provenir de una fuente renovable, ser un instrumento de lucha contra el deterioro medioambiental, además de un factor de desarrollo de la agricultura e industrias derivadas (Stratta, 2000). Su rápido crecimiento se impulsa por diversos factores, incluyendo el aumento de la rentabilidad de las tecnologías renovables, iniciativas de política aplicada, un mejor acceso al financiamiento, seguridad energética, cuestiones de medio ambiente y la necesidad de acceso a una energía modernizada (REN21, 2016).

La energía renovable constituyó aproximadamente el 4% del combustible mundial para el transporte terrestre, la mayor parte de esta contribución corresponde a los biocombustibles líquidos (Finley, 2017). Sin embargo, esta aportación es muy baja, por lo tanto, su desarrollo implica estudios detallados del proceso para que sea factible su producción a escala industrial..

Los biocombustibles son una mezcla sustancias orgánicas como alcoholes, éteres, ésteres, entre otros, producidos a partir de biomasa (Stratta, 2000). Se pueden clasificar en general como biocombustibles primarios y secundarios. Los primarios son aquellos que se utilizan en forma no procesada, utilizados principalmente para calefacción, cocción o producción de electricidad, estos pueden ser leña, astillas de madera, pellets, etc. Los combustibles secundarios son aquellos que se producen a partir de biomasa y estos a su vez se dividen en biocombustibles de primera, segunda y tercera generación (Nigam & Singh, 2010).

Los biocombustibles de **primera generación** son los que se obtienen a base de productos agrícolas como el bioetanol por fermentación de almidón (trigo, Cebada, maíz, papa) o azúcares (Caña de azúcar, remolacha azucarera, etc.), biodiesel por transesterificación de aceites vegetales (colza, soja, girasol, palma, coco, aceite

de cocina usado, grasas animales, etc.). Sin embargo, estos compiten con la producción de alimentos que en futuras generaciones no sería factible (Stocker, 2008).

Los biocombustibles de **segunda generación** se deriva a partir de materia vegetal celulósica como residuos agroindustriales, residuos forestales, madera, etc. pueden ser: Hidrólisis enzimática de celulosa seguida de fermentación de azúcares por ejemplo: bioetanol o butanol por hidrólisis enzimática de metanol, pirólisis de materia compuesta de celulosa, proteínas y aceites para la obtención de bio-aceites, gasolina obtenida por el proceso Fischer-Tropsch, o alcohol mezclado, dimetil éter y diésel verde obtenidos por procesos termoquímicos y a partir de biometano por digestión anaerobia. . Finalmente, los biocombustibles de **tercera generación** pueden ser: biodiesel a partir de algas, bioetanol a partir de algas, hidrógeno a partir de algas verdes y microbios (Nigam y Singh, 2010).

En este sentido, los biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa residual se presentan como una alternativa sustentable, con la ventaja adicional de ser accesible y aprovechable en diferentes entornos geográficos a nivel mundial. Además, a diferencia de los biocombustibles de primera generación no compete con la producción de alimentos y tiene un desarrollo más avanzado que en el caso de los de tercera generación (Perego y Bosetti, 2011)

Uno de los procesos más factibles para transformar la biomasa residual es el proceso de pirólisis rápida, ya que se obtienen rendimientos de hasta el 70% en peso. Los aceites obtenidos de este proceso son mezclas complejas de compuestos químicos y pueden formar cadenas complejas de hidrocarburos, que pueden ser utilizadas como combustibles. No obstante, estos aceites de pirólisis de biomasa presentan una alta cantidad de moléculas oxigenadas debido a la presencia de polímeros naturales, que modifican las propiedades fisicoquímicas del bio-aceite y evita su uso directo en un motor de combustión, por lo que deben someterse a un proceso de tratamiento (Ruiz *et al.*, 2010).

La hidroxigenación (HDO) es uno de los tratamientos más prometedores para remover el oxígeno de estas moléculas. Además de que los productos del hidrotreatmento de bio-aceites pueden obtenerse con una composición química compatible con la de los combustibles refinados del petróleo. Este proceso es muy atractivo, debido a la alta eficiencia del carbono (eficiencia de carbono teórica del 100%, ya que todos los productos se convierten en hidrocarburos sin emisiones de CO₂) (He y Wang, 2012). Sin embargo, hasta la fecha no existe un proceso a nivel industrial para la HDO catalítica de moléculas oxigenadas, teniendo como desafío principal el diseño de un catalizador que presente niveles adecuados de conversión y selectividad. En este sentido, una gran parte de las investigaciones se han enfocado a realizar una evaluación catalítica de distintos materiales durante la HDO de moléculas oxigenadas modelo (Bu *et al.*, 2014).

En esta propuesta de investigación de tesis de maestría se realiza un estudio de ciencia básica sobre uno de los mayores retos en la producción de biocombustibles, que es reducir la cantidad de oxígeno del biocombustible. En particular se realizará una evaluación cinética de diferentes catalizadores con base en cobalto-molibdeno soportado en óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ utilizando fenol como molécula modelo. El capítulo I se enfoca en desarrollar el contexto general del proceso de hidrogenación y al mismo tiempo en introducir los antecedentes de este trabajo en función de los catalizadores, condiciones de operación utilizadas por diferentes autores y los esquemas de reacción propuestos sobre la molécula de estudio (fenol). En el capítulo II se menciona la pregunta de investigación, así como, los objetivos del trabajo. En el capítulo III se desarrolla la metodología utilizada tanto procedimientos teóricos como experimentales. Los resultados del trabajo se muestran en el capítulo IV y V. En el capítulo VI se muestra la discusión y conclusiones. Por último, en el capítulo VII se muestran las referencias utilizadas y los anexos.

CAPÍTULO I

1. Generalidades y Antecedentes

1.1. Bio-aceite de pirólisis

Para la obtención de los bio-aceites existen diferentes métodos como el hidrocrqueo de grasas y aceites naturales, la fermentación, la transterificación de aceites, la pirólisis rápida y la gasificación. (Nigam & Singh, 2010). La pirólisis rápida de biomasa es un proceso viable para la producción de bio-aceites. Consiste en un calentamiento rápido (376-377 °C/s) de la biomasa lignocelulósica en ausencia de oxígeno, a temperaturas intermedias (300- 900°C) y tiempos de residencia cortos (1-2 s) (Mortensen *et al.*, 2011) logrando obtener conversiones de 50-95%. El biocombustible consiste de líquidos marrones oscuros, de alta viscosidad, con gran cantidad de compuestos oxigenados y hasta 40% de agua. La presencia de oxigenados hace que sea una mezcla muy reactiva que los hace inestables y que requieran un tratamiento para usarlos como biocombustibles (Zuttió, 2012).

El producto líquido que se obtiene de la pirólisis de la biomasa se conoce como aceite de pirólisis o bio-aceite, en el cual algunos de los compuestos generados son inestables y tienden a reaccionar entre sí, incluso a temperatura ambiente (Rebollar, 2014). Se han identificado más de 300 compuestos diferentes en el bio-aceite, en donde la composición específica del producto depende de la alimentación y condiciones de proceso utilizadas. El bio-aceite puede contener: hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres, cetonas, furanos, guayacoles y fenoles, donde muchos de los compuestos fenólicos están presentes como oligómeros (He y Wang, 2012). Dentro de la composición elemental del bio-aceite, se tiene entre 35-40% en peso de oxígeno y en algunos casos llegar hasta 60% en peso. Esto afecta a la homogeneidad, polaridad, valor de calentamiento (HV), viscosidad y acidez del aceite, por lo tanto, requiere un tratamiento adicional (Li *et al.*, 2017). En la **Tabla 1** se muestra una comparación de las propiedades del aceite de pirólisis (Bio-aceite) y el combustible de origen fósil (Aceite de crudo pesado), las propiedades difieren principalmente en el contenido de O, N y S, contenido de humedad y la viscosidad. Una de las ventajas que presenta el bio-aceite es el bajo contenido de N (0-0.2%) y S (<0.1%) que son considerados como contaminantes en el aceite de crudo, por el cual no se requiere de ningún tratamiento para eliminarlos como la Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrificación (HDN) en los combustibles de origen fósil. Sin embargo, el alto contenido de oxígeno como se mencionó anteriormente requiere un tratamiento adicional, uno de los más utilizados es el proceso de Hidrodesoxigenación (HDO) utilizado principalmente para eliminar la molécula de oxígeno en el bio-aceite y mejorar las propiedades del mismo (Dabros *et al.*, 2018).

Tabla 1 Propiedades físicas del bio-aceite y el aceite de crudo pesado (Czernik y Bridgwater, 2004)

Propiedades Físicas	Bio-aceite	Aceite de crudo pesado
Contenido de humedad % p/p	15-30	0.1
pH	2.5	-
Gravedad específica	1.2	0.94
Viscosidad (cP)	40-100	180
Composición Elemental % p/p		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
S	<0.1	0.5-3.0

1.2. Hidrodesoxigenación

La mejora de la calidad de los bio-aceites es un proceso complejo debido a la red reaccionante que es función tanto de la composición del aceite de pirólisis como del material catalítico. La HDO es uno de los procesos del hidrotratamiento (HDT) en donde el hidrógeno reacciona con moléculas que contienen oxígeno para remover este elemento y en su caso saturar dichas moléculas. Los principales productos de la HDO son compuestos orgánicos (aromáticos y alifáticos saturados e insaturados) y agua (Echeandia *et al.*, 2010). Además, el proceso de HDO tiene compatibilidad con la tecnología existente para el hidrotratamiento del petróleo (hidrodesulfuración HDS y hidrodesnitrificación HDN) (He y Wang, 2012).

Debido a la naturaleza compleja de la red de reacción de la HDO, las especies fenólicas derivadas principalmente de la lignina son altamente resistentes al proceso debido al fuerte enlace Ar-O, donde Ar representa a los compuestos aromáticos (estables). El fenol se ha usado como molécula modelo en diversos estudios de la HDO, debido a que es uno de los compuestos más abundantes en la composición de los bio-aceites (lignina) y es una molécula refractaria. Además de que las reacciones del fenol brindan información relevante en las condiciones y mecanismos de reacción y permiten controlar la selectividad de productos deseados (Yang, Gilbert, y Xu, 2009).

1.2.1. Esquemas de reacción propuestos para la HDO de fenol

Se han propuesto esquemas de reacción para la HDO de fenol con dos rutas principales: la hidrogenólisis mediante el rompimiento de enlace σ de C-O desoxigenación directa (DDO), y la hidrogenación mediante la saturación de enlaces π C-C del anillo aromático (HYD) como se muestra en la **Figura 1**. Massoth *et al.* (2006) propusieron este esquema de reacción para la molécula de fenol, mencionando que después de la adsorción de la molécula de fenol en el catalizador, la primera etapa considera una hidrogenación rápida de un doble enlace que conduce a un intermediario de dihidrofenol que puede reaccionar por dos rutas:

- 1) La deshidratación, reformando el anillo aromático a benceno y eliminando H_2O .
- 2) Una hidrogenación adicional a ciclohexanol, seguido por la eliminación de agua para formar un alqueno cíclico (ciclohexeno) y posteriormente hidrogenar para producir ciclohexano.

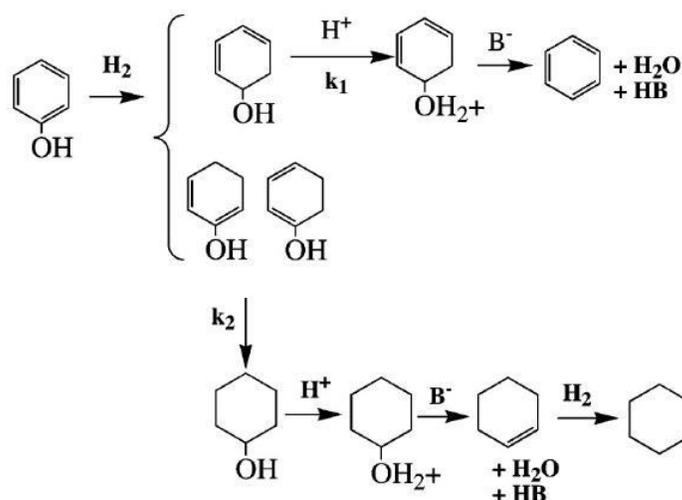


Figura 1 Esquema de reacción para la HDO de fenol por Massot *et al.* 2006

Ryymin *et al.* (2010) realizaron un estudio de la HDO de fenol y dividen las reacciones en diferentes categorías:

- 1) Reacciones reductivas:
 - a. Se agrega H_2 , es decir hidrogenación (saturación de doble enlace)
 - b. Se agrega H_2 y simultáneamente se libera agua o alcohol (se agrega hidrógeno junto al carbono de carbonilo)
- 2) Las reacciones catalizadas por ácido se refieren a la esterificación, hidrólisis, deshidratación y alquilación (iniciadas con protones electrofílicos) transferencia al oxígeno nucleofílico de la molécula que reacciona)
- 3) Reacciones de descarbonilación (eliminación de monóxido de carbono)

En la **Figura 2** se muestra el esquema de reacción en la HDO propuesto por Ryymin *et al.*, (2010) basado en el esquema propuesto por Senol *et al.*, (2007). Las reacciones comienzan con dos rutas principales: de fenol a benceno es la ruta de desoxigenación directa o hidrogenólisis, la segunda ruta es en la producción de ciclohexanona y ciclohexanol para producir ciclohexeno y ambas rutas se unen para formar ciclohexano que pertenecen al primer grupo, el segundo grupo se forma a partir de ciclohexeno agregando una molécula de fenol se forma ciclohexilfenol, por último forma ciclohexilciclohexano que son reacciones generadas por el efecto de acumulación de productos en el reactor. La deshidratación de ciclohexanol a ciclohexeno y la alquilación de fenol con ciclohexeno, son reacciones catalizadas por ácido.

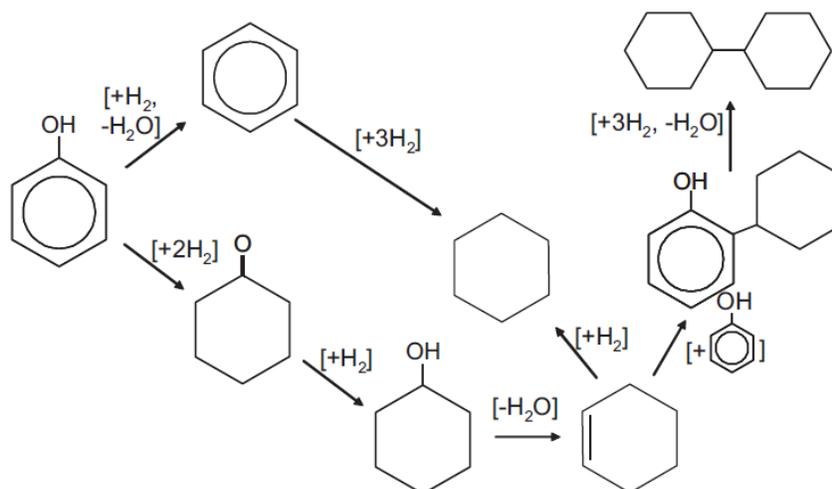


Figura 2 Esquema de reacción para HDO de fenol sobre catalizadores sulfurados

En los estudios de procesos de HDO las condiciones de operación utilizadas son regularmente muy similares a las utilizadas en los procesos de HDS debido a su similitud con el proceso. Los efectos termodinámicos que se generan en el proceso de HDO con el cambio de temperatura y presión, se deben principalmente a las propiedades físicas que se manifiestan en el gas y el líquido de reacción, como la solubilidad de H_2 en el solvente y el equilibrio entre las fases (Turpeinen *et al.*, 2011). Sin embargo, también se producen cambios en la actividad y selectividad en las reacciones, debido a la preferencia en la formación de algunos compuestos como el ciclohexano que se favorece al aumentar la temperatura (Shu *et al.*, 2019). En los estudios de HDO la temperatura abarca intervalos entre 200-400 °C y la presión de 0.1-20 MPa (Mortensen *et al.*, 2013).

1.2.2. Efecto de la Temperatura en el proceso de HDO

El aumento en la temperatura de operación en los procesos de HDO produce un incremento en los productos desoxigenados, de acuerdo con un estudio realizado por Wildschut *et al.* (2009), en donde reportan una mayor reducción del contenido de oxígeno <10% en peso para condiciones severas de 350°C y 20 MPa en la HDO de bio-aceites comparada con condiciones moderadas de 250°C y 10 MPa en donde obtienen de 18-27% en

peso del contenido de oxígeno. Sin embargo, en algunos catalizadores esto puede ser contradictorio por la desactivación de estos, debido a que la hidrogenación se torna desfavorable y la naturaleza exotérmica de la reacción de HDO puede limitar la elección de la temperatura, formando puntos calientes y la coquización del catalizador, especialmente a temperatura mayores a 450°C (Dabros *et al.*, 2018).

Echeandia *et al.* (2010) realizaron una evaluación de catalizadores a base de NiW/C variando la temperatura (150, 200, 250 y 300°C) a 1.5 MPa en la HDO de fenol, ellos mostraron que la conversión de fenol aumentó con el aumento de la temperatura de reacción, de 150 a 200°C la conversión aumentó de 55% a 90% al incrementar a 250°C la conversión de fenol fue de 98%, la selectividad favoreció la producción de ciclohexano y por último a 300°C se obtuvo una conversión total de fenol y una selectividad hacia otros productos como benceno, metilciclopentano y ciclohexeno. Cabe mencionar, que la influencia de la temperatura en la selectividad depende directamente del estado de envejecimiento del catalizador.

La distribución de productos se puede ver afectada por el aumento en la temperatura como lo demuestran Gutiérrez *et al.* (2009), debido a que realizaron una evaluación de HDO de guayacol utilizando catalizadores a base de metales nobles (Rh, Ru y Pt) monometálicos y bimetálicos, específicamente utilizaron Rh/ZrO₂ variando la temperatura en 100 y 300°C a 8 MPa, el efecto de la temperatura se vio reflejada principalmente en los productos obtenidos en una y otra temperatura. A 100°C predominó la hidrogenación del anillo aromático, mientras que a 300°C se favorece la desoxigenación de guayacol, aunque también este efecto lo puede provocar el tipo de catalizador utilizado. El efecto inmediato del aumento en la temperatura es el aumento en la conversión del reactivo a los productos finales como lo muestran Iino *et al.* (2014), en donde evalúan la HDO de 2-metiltetrahidrofuran a (150, 200, 250, 275, 300, 325, 350 °C) y 0.5 MPa, y obtienen que a 350 °C se llega a la conversión total con todos los catalizadores probados en este estudio (Ni₂P/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Ru/C). Yang, Gilbert, & Xu (2009), evaluaron el catalizador CoMoP/MgO variando la temperatura (350, 380 y 450°C) en la HDO de fenol, obtuvieron que la concentración de fenol disminuyó de 98% a 300°C a 10.2% a 450°C, además la producción de benceno se vio favorecida de 13.23% a 350°C a 64% a 450°C. De acuerdo con estos estudios, el efecto de la temperatura influye en la termodinámica de la reacción y por consecuencia en la velocidad de reacción, ya que al aumentar la temperatura se tiene mejor rendimiento de productos, mayor actividad y conversiones completas del reactivo. Sin embargo, no se tiene claro cuál es la temperatura de operación óptima en el proceso debido a que no se ha encontrado un catalizador adecuado para este proceso, por este motivo se requiere profundizar más en desarrollo y estudio de la reacción (condiciones de operación y catalizadores) para lograrlo.

1.2.3. Efecto de la presión en el proceso de HDO

La alta presión de H_2 es muy utilizada en el proceso de HDO de bio-aceites, debido a que favorece la saturación de las especies inestables, evita la formación de coque y garantiza una alta solubilidad de H_2 que a su vez provoca un aumento en la disponibilidad de H_2 en la superficie del catalizador, esto indica que se produce un efecto termodinámico en las fases del sistema (Dabros *et al.*, 2018).

El cambio en la presión del proceso de HDO, afecta directamente la conversión del reactivo utilizado como lo demuestran He *et al.* (2014), al realizar una evaluación de la HDO de fenol con catalizadores a base de Pd/C variando la presión a 3,4 y 5MPa a 200°C, ellos encontraron que al aumentar la presión la conversión de fenol aumenta, por lo tanto, se obtiene un mayor grado de compuestos desoxigenados. Lup *et al.*, (2017) realizaron una revisión de los estudios de desoxigenación de bioaceites, en función de las condiciones de operación utilizadas, el catalizador (carga, tipo de soporte y método de preparación) y en términos de la conversión del reactivo (bioaceite ó molécula modelo) y selectividad hacia productos desoxigenados. Esta revisión se realizó con el fin de establecer un criterio de selección de condiciones óptimas para los procesos de desoxigenación. Ellos muestran el efecto de los catalizadores basados en Pt, Ni, Rd, Cu, Mo, Co, Zn, Ru, Re, entre otros metales, las condiciones en que fueron evaluados estos catalizadores se encuentran dentro de los intervalos mencionados anteriormente, los resultados mostraron que se obtuvieron altas conversiones y selectividades hacia productos desoxigenados en temperatura (220-350°C) y presiones (10-70 bar). Recientemente, se ha estudiado el efecto de la presión a condiciones atmosféricas, sin embargo, estas condiciones aún presentan problemas de desactivación en los catalizadores por las altas temperaturas utilizadas en el proceso (Pourzolfaghar *et al.*, 2018). Nimmanwudipong *et al.* (2011), mencionan que el H_2 juega un papel muy importante en la eliminación del oxígeno de compuestos orgánicos, ellos evalúan el catalizador Pt/ γ - Al_2O_3 en la HDO de guayacol a 300°C, obtienen que al aumentar la presión parcial de H_2 (0, 42, 140 kPa) la conversión aumenta drásticamente, además la selectividad hacia productos desoxigenados incluyendo benceno, tolueno, anisol, ciclohexanona y fenol aumentan al incrementar la presión de H_2 .

Un punto importante de comparación entre la alta presión y la baja presión en el proceso de HDO, es la fase en la que se lleva a cabo la reacción, ya que, a bajas presiones la reacción se lleva a cabo en fase vapor debido a la alta temperatura que requiere la reacción. Por otra parte, al utilizar presiones altas la reacción se realiza en fase líquida, debido al equilibrio vapor-líquido que se obtiene al aumentar la presión del sistema (He *et al.*, 2014). Cabe mencionar que aún no se tiene claro cuales son las presiones del proceso que den lugar a mejores rendimientos y optimización del proceso, por esto se requiere evaluar el efecto tanto en la resistencia de los materiales utilizados como en los mecanismos de reacción.

1.3. Catalizadores para el proceso de HDO

Debido al desarrollo actual de energías con menor impacto al ambiente en este caso la generación de biocombustibles a partir de biomasa residual, se ha impulsado la investigación de las características y formulación de los catalizadores. Estos son una parte importante de la rentabilidad de esta energía a nivel industrial (Suna, Adjaye, & Nelson, 2004). Los catalizadores de hidrotratamiento están generalmente disponibles como óxidos de los metales. Éstos se utilizan en las refinerías de petróleo en procesos de hidrotratamiento (Gutiérrez *et al.*, 2009). Durante el proceso de HDO catalítico utilizando catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) tradicionales (CoMo/ Al₂O₃, NiMo/ Al₂O₃), la Al₂O₃ demostró ser un soporte inadecuado debido a que el agua formada en la HDO y los compuestos que contienen oxígeno puede convertirlo en bohemita (AlO (OH)) (Mortensen *et al.*, 2011).

En los procesos de hidrotratamiento los catalizadores están diseñados para eliminar heteroátomos (S, N, O y metales); el azufre, el nitrógeno y el oxígeno escapan de los sistemas como productos gaseosos y los compuestos más refractarios permanecen en los productos líquidos, mientras que los metales se depositan irreversiblemente sobre los catalizadores y producen desactivación permanente. Por este motivo, un problema identificado en la HDO es la desactivación del catalizador, ésta puede ocurrir por envenenamiento de nitrógeno o agua, deposición de metales (específicamente metales alcalinos), o coquización (Mortensen *et al.*, 2011).

Algunos investigadores han utilizado catalizadores basados en metales de transición que incluyen metales nobles tales como Pt, Pd y Ru y catalizadores basados en carbono (Bu *et al.*, 2012). Wildschut *et al.* (2009) investigaron los efectos de los catalizadores de metal noble Ru / C, Pt / C, Pd / C en HDO de bio-aceites, las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas de 250 y 350 ° C y presiones de 100 y 200 bar. Según las combinaciones de los rendimientos del aceite, los niveles de desoxigenación y la magnitud del consumo de hidrógeno, propusieron que Ru/C podría ser el catalizador más prometedor para el estudio adicional del HDO catalítico. Los resultados mostraron que tanto los rendimientos como el grado de desoxigenación fueron mayores para los catalizadores de metal noble que para los catalizadores CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ tradicionales. No obstante, todavía existen algunos problemas relevantes para la desactivación de catalizadores conducidos por la coquización y la descomposición de metales (Furimsky, 2000). Valdés-Martínez *et al.*, 2016 realizaron un estudio sobre catalizadores a base de NiRu soportados en Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂ y demostraron que los catalizadores bimetalicos de NiRu son 35 % más activos que los monometalicos de Ni y Ru, presentando mejores resultados con el soporte Al₂O₃ debido a los sitios ácidos tipo Lewis y la interacción del Ru en la fase activa. Sin embargo, aunque los catalizadores de metales preciosos son atractivos por sus altos rendimientos, su aplicación sería poco factible debido a los costos del material y a su desactivación por envenenamiento (Mortensen *et al.*, 2011). Diversos estudios han proporcionado

conocimientos básicos sobre la naturaleza de la fase activa de diversos materiales, por ejemplo: sulfuros de metales de transición, como los de molibdeno, cobalto y níquel, ya que se identifican por su alta actividad y selectividad en los procesos de hidrosulfuración (Suna, Adjaye, & Nelson, 2004).

Antes de la reacción, el catalizador de tipo sulfuro experimenta un tratamiento de reducción que puede ser mediante H_2 o una mezcla de azufre e hidrógeno (H_2S/H_2). Los óxidos de cobalto y molibdeno se transforman en sulfuros, que son la forma activa para los procesos de hidrotratamiento. El paso de activación es crucial para las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores (naturaleza, composición y dispersión de la fase activa) y por consiguiente para la actividad y selectividad. En particular, la temperatura utilizada en esta etapa puede afectar el grado de reducción y sulfuración, así como la dispersión de la fase activa (Ferrari *et al.*, 2001). Viljava *et al.* (2000) realizaron un estudio del efecto del H_2S sobre catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$ en la hidrosulfuración de fenol; debido a que algunos autores consideran que esto es necesario durante la HDO para mantener el nivel de sulfuración en el catalizador y evitar su desactivación, gracias a su estudio determinaron que la presencia de H_2S disminuyó la actividad del catalizador sulfurado durante la reacción de HDO, sin embargo, no modificó la selectividad.

Los requerimientos de un catalizador para reacciones de hidrosulfuración son los siguientes: que active el enlace C-O, que deshidrate o hidrogene, pero no rompa excesivamente la molécula (selectividad) y por último que no se desactive. Actualmente, no se ha encontrado un material adecuado que permita obtener la funcionalidad requerida para este tipo de reacciones de HDO; por tal motivo, se requiere intensificar su desempeño catalítico, y analizar las características de esta clase de materiales, relacionando su actividad y selectividad con sus propiedades físico-químicas y con la velocidad de reacción, lo cual es esencial tanto en la optimización de los materiales catalíticos actuales (Dumesic *et al.*, 1993) como en el diseño conceptual del reactor industrial para la HDO (Froment *et al.*, 1979).

1.3.1. Efecto de la fase activa y promotor

Los efectos de la fase activa y promotor en los catalizadores tipo Sulfuro han sido investigados por diferentes autores. Bui *et al.* (2011), evaluaron el efecto del promotor de Co en las reacciones de HDO con base en catalizadores de $CoMoS$ y MoS_2 masticos y soportados utilizando como molécula modelo el guayacol, encontraron que la velocidad de reacción por gramo de sólido de los catalizadores basados en $CoMoS$ fueron seis veces más grandes que los no promovidos (MoS_2) y doce veces más grandes en la velocidad intrínseca (por átomo de Mo), mostrando el beneficio que implica la promoción de cobalto en la fase MoS_2 . Cabe mencionar que este efecto se presenta sólo en los catalizadores sin soporte, al impregnar los metales en Al_2O_3 el efecto desaparece, teniendo velocidades de reacción muy similares, el cambio en la velocidad de reacción se ve afectado al modificar los soportes utilizados. En cuanto a la selectividad de los catalizadores, la adición

de Co provoca un aumento hacia los productos de HDO, favoreciendo la producción de benceno (Bui *et al.*, 2011).

Ferrari *et al.* (2002) realizaron un estudio sobre la influencia del orden de impregnación del Co y Mo en catalizadores soportados en Carbón utilizando distintas moléculas modelo (4-metilacetofenona, etildecanoato y guayacol). Ellos encontraron que los catalizadores CoMo impregnando primero el Mo, presentaron mayor actividad que los impregnados al contrario (MoCo) y los que solo eran a base de Mo y Co sin promover. También demuestran que las interacciones entre el Co y el Mo producen efectos en la redistribución parcial del Mo hacia el exterior de la superficie del sólido (sitios activos en el catalizador). Es decir, que el Co como promotor y el Mo como fase activa, juegan un papel importante en el desempeño del catalizador, dando lugar a mayor número de sitios activos y un aumento en la actividad del mismo.

El efecto de la fase activa y promotor, está relacionado directamente con el efecto del soporte. Esto se debe a que las interacciones metal-soporte pueden modificar las estructuras y enlaces de los metales y finalmente modificar la actividad y selectividad del catalizador como lo muestran Roukoss *et al.* (2009) que realizaron un estudio de los efectos del soporte, promotor y fase activa de catalizadores CoMoS y MoS₂ soportados en γ -Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂, y obtuvieron que en cada soporte se obtiene una superficie de molibdeno de aproximadamente 2.5 átomos de Mo por nanómetro cuadrado. Además, los resultados de los catalizadores promovidos por CoMoS mantiene una relación atómica de Co / (Co+Mo) de aproximadamente 0.3, un valor frecuentemente requerido para obtener altas actividades catalíticas en el estudio de hidrodesulfuración. Sin embargo, Tavizón-Pozos *et al.* (2019) obtuvieron mayor actividad y selectividad en la hidrodesoxigenación de fenol utilizando una relación Co/(Co+Mo) igual a 0.2 al evaluar catalizadores a base de CoMo soportados en óxidos mixtos de Al₂O₃- TiO₂. Estos autores también realizaron una variación en la carga de Mo en 5, 10, 15 y 20% de Mo en peso (0.95, 2.0, 3.24 y 4.7 átomos/nm²), encontraron que la velocidad de reacción inicial con respecto a la masa del catalizador aumenta de forma lineal al incrementar la carga de Mo. En cambio, para las velocidades iniciales intrínsecas (con base en los gramos de Mo) no se observaron cambios a partir de la carga de 10% Mo, como se observa en la **Figura 3**.

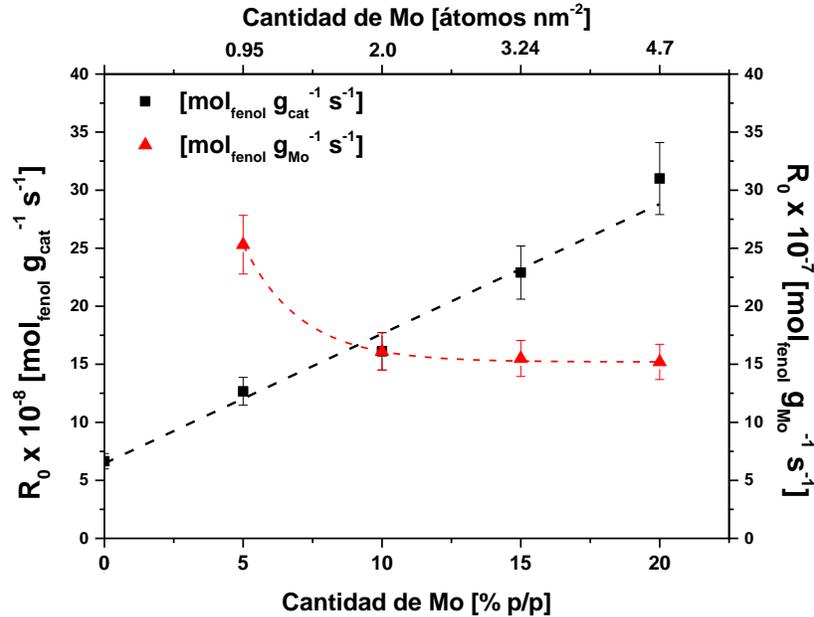


Figura 3 Velocidad de reacción inicial respecto a la masa del catalizador y masa del Mo (Tavizón *et al.* 2019)

Por lo tanto, estos autores hicieron un acercamiento de las funcionalidades óptimas del catalizador, sin embargo, aún se requiere mejorar este material con evaluaciones más específicas y lograr tener una comprensión completa de los efectos promotores de la fase activa de los catalizadores basados en Mo.

1.3.2. Tipos de sitios en los catalizadores

En los catalizadores con base en CoMoS y NiMoS, Co y Ni sirven como promotores donando electrones a los átomos de Mo, esto debilita el enlace entre el Mo y el S, y, por lo tanto, genera un sitio de vacante de S (Mortensen *et al.*, 2011). Varios estudios sobre todo en la HDS y HDN han propuesto que los sitios de hidrogenación son vacantes de azufre con átomos de Ni o Mo y los sitios de hidrogenólisis son centros ácidos de Brønsted asociados con los átomos de Mo. Se sugiere que los sitios CUS (Sitios Coordinadamente Insaturados, por sus siglas en inglés) pueden tener un carácter ácido Lewis y los sitios con carácter ácido de Brønsted hace referencia a grupos SH. La adsorción y disociación de H₂S puede dar lugar a que los sitios CUS se transformen en sitios Brønsted. Sin embargo, en la actualidad se ha encontrado que la hidrogenación puede ocurrir con o sin vacantes de S (Ryymin *et al.*, 2010).

Costa *et al.* (2007) determinaron que los cristallitos de MoS₂ presentan dos tipos de sitios: los bordes metálicos (borde de Mo) y los bordes de azufre (borde S) que exhiben diferentes enlaces químicos y las interacciones

con el soporte. Con base en esos estudios, Roukoss *et al.* (2009) encontraron que la mayor actividad observada para $\text{MoS}_2 / \text{TiO}_2$ en comparación con $\text{MoS}_2 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se correlaciona con una mayor relación Mo-borde / S-borde en TiO_2 que con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un fuerte efecto ligando de TiO_2 (anatasa) que estabiliza partículas deficientes en azufre. Además, los cálculos DFT realizados en catalizadores promocionados Co mostraron que el cobalto tiene una afinidad preferencial por los sitios S-borde lo que significa que los sitios Mo-borde en TiO_2 tienen una interacción muy débil con cobalto, por lo que son desfavorables para la decoración de cobalto (Maity *et al.*, 2003). Los primeros estudios de STM (Microscopía de efecto Túnel de Barrido) muestran que una sola capa de nanopartículas MoS_2 sugieren la existencia de vacantes aniónicas de azufre en los bordes de Mo. Walton *et al.* (2013) realizó pruebas de STM para estudiar las morfologías de las nanopartículas de MoS_2 y CoMoS en la HDS, los resultados muestran que las nanopartículas MoS_2 pueden tomar una forma hexagonal mostrando dos tipos de terminaciones de Borde S y Borde Mo, esto implica que las energías de borde son comparables en ambos casos (ver **Figura 4**).

En los catalizadores de HDS tradicionales, Co y Ni sirven como promotores que donan electrones a los sitios activos del Mo. El principal efecto de la co-deposición de Co (Ni) se ve en el hecho de que las nanopartículas de CoMoS muestran una morfología hexagonal de equilibrio truncada, es decir, exponiendo los bordes de Mo y S. La estructura interna es idéntica a la laminilla de MoS_2 , la única diferencia es la sustitución favorable de Co en los bordes S como se muestra en la **Figura 5**.

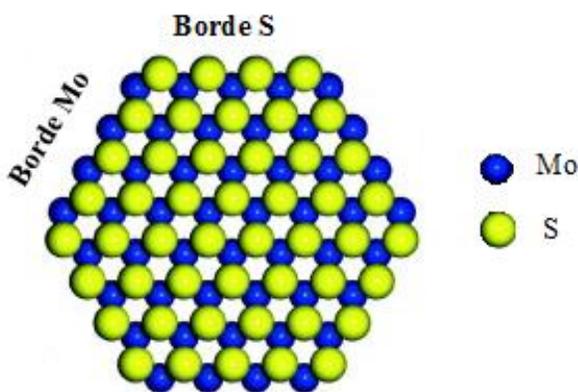


Figura 4. Estructura hexagonal de las nanopartículas de la fase MoS_2 (Walton *et al.*, 2013)

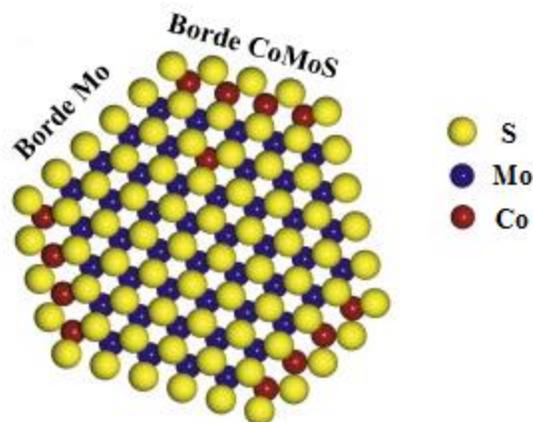


Figura 5. Estructura hexagonal de las nanopartículas de la fase CoMoS (Walton *et al.*, 2013)

1.3.3. Soportes de óxidos mixtos: Al_2O_3 - TiO_2

Como se mencionó anteriormente los catalizadores más utilizados en los procesos de hidrotratamiento son $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a su bajo costo y su eficiencia. Sin embargo, se han buscado nuevos materiales que proporcionen alta selectividad y actividad manteniendo los bajos costos, pero al mismo tiempo aumentando su eficiencia y rendimiento. Por este motivo, se ha estudiado el uso de soportes de óxidos mixtos sintetizados por diferentes métodos (coprecipitación, sol-gel) especialmente utilizando las propiedades de la Al_2O_3 y TiO_2 . Por una parte, la Al_2O_3 presenta área superficial elevada 200-400 m^2/g y una alta interacción metal-soporte que da lugar a compuestos muy estables en la superficie del catalizador y esto reduce su actividad catalítica. Por otra parte, el soporte de TiO_2 posee baja interacción metal-soporte que evita la formación de compuestos estables y permite mayor formación de sitios activos en el catalizador (Santolalla, 2012). Aunque la TiO_2 es un material que posee mejores propiedades deshidratantes, su reducida área específica afecta directamente su eficiencia (Escobar J. A., 2001). Por lo tanto, la mezcla de estos soportes desde su síntesis permitirá obtener mejores propiedades tanto texturales, ácidas y morfológicas. Es posible que la adición de TiO_2 al soporte de Al_2O_3 no afecta el área superficial debido a que las especies de TiO_2 se dispersan sobre la alúmina, mejorando las propiedades estructurales del soporte (Pophal, 1997). Además, la interacción metal-soporte disminuye debido a la TiO_2 y mantiene buena estabilidad térmica gracias a las propiedades de la Al_2O_3 (Torres).

El método de preparación de los óxidos mixtos influye directamente en las propiedades del sólido. Grzechowiak *et al.* (2001) evaluaron catalizadores a base de NiMo soportados en Al_2O_3 - TiO_2 . El soporte fue sintetizado por el método de coprecipitación en una y dos etapas, variando las sales precursoras de Al_2O_3 y TiO_2 . El método de preparación modificó el tamaño y la distribución del volumen del poro, el método de

coprecipitación de una etapa provocó una disminución del volumen total de mesoporos y por el método de dos etapas se obtuvieron radios de poros en el rango de 1.5-3 nm y un aumento alrededor del 90% del volumen total de poros en la superficie. La mezcla mecánica de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y TiO_2 (rutilo) proporcionó mayor actividad catalítica en reacciones de HDS. El área de superficie específica y la porosidad de los catalizadores son parámetros muy importantes en el campo de la catálisis heterogénea. Estas propiedades controlan los fenómenos de difusión en los sólidos y las selectividades de la reacción catalítica. El tamaño de poro y la distribución de los poros son características muy importantes para lograr una adecuada actividad catalítica sobre todo para reactores de lecho fijo (Maity *et al.*, 2003).

Borque *et al.* (1999) demostraron que la composición del soporte de óxido mixto Al_2O_3 - TiO_2 modificó las propiedades físico-químicas de catalizadores a base de CoMo y NiMo, por lo tanto, provocó cambios en la actividad catalítica para la HDS y HDN. Maity *et al.* (2003) realizaron un estudio de los procesos de hidrotratamiento (HDS, HDM, HDN y conversión de Asfáltenos (HDAsp)) utilizando catalizadores a base de CoMo soportados en Al_2O_3 - TiO_2 variando las sales precursoras y el método de síntesis, además de realizar una evaluación de desactivación de estos catalizadores. Estos autores encontraron que el método de síntesis influye principalmente en la morfología del catalizador, modificando el área superficial y el tamaño de poro. Con respecto a la actividad, encontraron que, al aumentar el tamaño de poro, se obtienen conversiones más altas y actividades en HDM y HDAsp. Sin embargo, estos catalizadores presentaron una rápida desactivación por la deposición de coque. Es decir, que el aumento en el tamaño de poro influye en la actividad catalítica de manera favorable, no obstante, se tiene que elegir un tamaño que favorezca la actividad y que el catalizador no se desactive. Como se mencionó anteriormente, el soporte ha sido evaluado para procesos de hidrotratamiento de hidrocarburos (HDS, HDN, HDM y HDAsp). Por otra parte, Tavizón, (2016) realizó una evaluación del soporte Al_2O_3 , TiO_2 y óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 con relaciones Al/Ti=1 (AT1) y Al/Ti=2 (AT2) para procesos de hidredesoxigenación de fenol mostrando que el soporte con relación AT2 obtuvo una alta actividad y selectividad, este estudio se realizó principalmente para entender y desarrollar el proceso de HDO en tratamiento de bioaceites. Cabe mencionar que en este estudio se demostró que el catalizador CoMo/AT2 presentó actividad catalítica 45% mayor que el catalizador CoMo/ Al_2O_3 . Con base en los estudios realizados sobre los catalizadores y el proceso de HDO en general, se requiere mejorar las condiciones y el catalizador y una forma de hacerlo es utilizando un método de superficie de Respuesta que nos permita obtener las mejores condiciones del proceso con el menor número de experimentos,

1.4. Diseño de experimentos y optimización (RSM, Box-Behnken)

El diseño de experimentos por el Método de Superficie de Respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) tiene el objetivo de simplificar el desarrollo de modelos matemáticos que describen el comportamiento de un proceso. La utilidad de estos métodos es obtener un reducido número de experimentos que permitan obtener información relevante y con esto optimizar las variables que se tomen en cuenta (Khuri y Mukhopadhyay, 2010). El diseño de Box- Behnken (DBB) es un diseño cuadrático independiente, ya que no contiene un diseño factorial integrado o un diseño factorial integral como en el caso del Diseño Compuesto Central (Box y Draper, 2007). Las combinaciones de los experimentos requieren de tres niveles y 3 factores, como se muestra en la **Figura 6**.

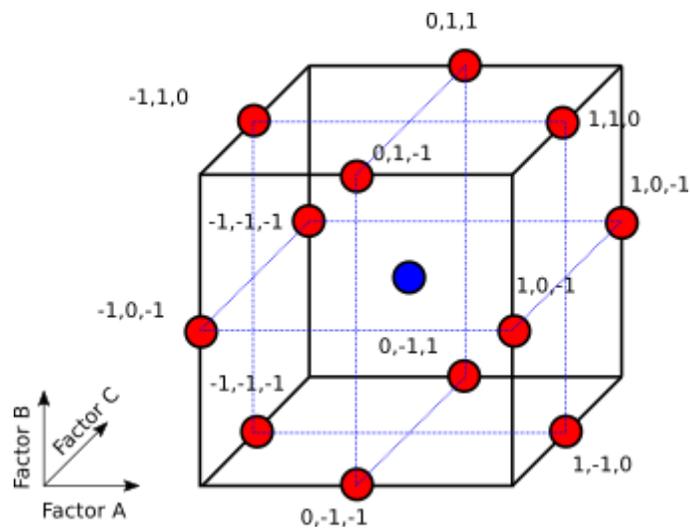


Figura 6 Diseño de caja- Behnken por el Método de Superficie de Respuesta (Hibbert, 2012)

En la **Figura 6** se muestra el diseño de caja Box-Behnken que hace referencia a la matriz de experimentos que se llevan a cabo por medio de niveles y factores, los niveles se representan con los valores -1, 0 y 1, que son los valores (numéricos) de los cambios de cada factor. El valor -1, representa los valores más bajos del proceso, el valor 0 representa los valores intermedios y el 1 representa a los valores más altos del proceso. El factor se refiere a las variables que se van a modificar en el proceso a nivel experimental como: presión, temperatura, concentración, entre otras. Y la combinación de estos factores y niveles nos proporciona los experimentos que se van a realizar involucrando cada experimento como se muestra en la **Figura 6** (Hibbert, 2012). Diversos estudios se han realizado utilizando este tipo de diseños experimentales. Marques et al. (2007) realizaron un estudio sobre la hidrólisis de naringina mediante naringinasa utilizando el método de Superficie de Respuesta, en el cual obtuvieron un modelo con base al modelo compuesto central y obtuvieron

las condiciones óptimas de temperatura y presión que proporcionará mayor actividad en su proceso. Con este estudio podemos inferir que el método de Superficie de Respuesta es muy útil para optimizar las variables de operación y minimizar el número de experimentos. Sin embargo, para el proceso de HDO no se han realizado experimentos con este tipo de enfoque.

1.5. Conclusiones del análisis bibliográfico

Los biocombustibles de segunda generación son muy atractivos debido a que su fuente principal es biomasa generada a partir de residuos (residuos de agroindustrias, desechos agrícolas y desecho de madera) y por consecuencia no compiten con la producción de alimentos como en el caso de los biocombustibles de primera generación. El proceso de HDO se utiliza para mejorar las propiedades de los bio-aceites reduciendo las moléculas de oxígeno, para realizar un análisis a nivel básico se utilizan moléculas modelo. El fenol se considera una molécula representativa del bio-aceite por lo que su estudio se considera un punto clave sobre el entendimiento de las condiciones y la selectividad de los catalizadores en el proceso de HDO de bio-aceites. Con base en los estudios reportados en la literatura los rangos de condiciones de operación del proceso son muy variadas y no se tiene claro cuáles son las condiciones óptimas para el proceso. Por otra parte, se han hecho estudios sobre catalizadores comerciales utilizados en el hidrogenación de hidrocarburos, sin embargo, se han encontrado problemas de desactivación debido al alto contenido de oxígeno en el proceso. Por este motivo, se requiere encontrar un catalizador adecuado para este tipo de reacciones. Como se muestra en la revisión bibliográfica de este trabajo, se han propuesto diversos catalizadores uno de ellos son los de metales preciosos que se consideran llamativos por su alta actividad en el proceso, pero su precio es muy alto, por lo que su uso no sería factible. Por otro lado, se han propuesto catalizadores tipo sulfuro, que son similares a los utilizados en HDS, sin embargo, los soportes han sido modificados para evitar su desactivación. Los soportes de óxidos mixtos se han estudiado recientemente, debido a que mejoran las propiedades de los óxidos puros, el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se considera como una buena alternativa debido a que se han visto buenos resultados con estos catalizadores utilizando Mo como promotor de la fase activa y Co como promotor. Tavizón et. al (2019) hacen un acercamiento del mejor catalizador con base estudios anteriores. Sin embargo, aún se requiere optimizar el contenido de Mo en estos catalizadores, un método eficiente para poder determinar estas variables óptimas es utilizando un Método de Superficie de Respuesta que se basa obtener modelos representativos del proceso por medio de un diseño de experimentos, en donde se relacionan las variables del mismo con respuestas de actividad y selectividad.

CAPÍTULO II

2. Pregunta de investigación

¿Cuál es la relación entre la velocidad de reacción y las especies en estado óxido de los materiales CoMo soportados en óxidos mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) en las reacciones de hidrodeshidrogenación de fenol?

2.1. Objetivo general

Evaluar la cinética de reacción del proceso de hidrodeshidrogenación de fenol con materiales con base en CoMo soportados en óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

2.2. Objetivos particulares

- Correlacionar las especies formadas en los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con las velocidades de reacción en la HDO de fenol.
- Evaluar el efecto de las condiciones de operación en las velocidades de reacción de los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para las reacciones de HDO de fenol.
- Optimizar el contenido de Mo (% p/p) en los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la temperatura y presión de operación en reacciones de HDO de fenol utilizando un método de Superficie de Respuesta (Diseño Box-Behnken).

CAPÍTULO III

3. Metodología

3.1. Síntesis de materiales

3.1.1. Síntesis de soporte

La preparación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con relación molar $\text{Al/Ti}=2$ (llamado AT2) se realizó por el método de sol-gel. El método se basa en reacciones de polimerización inorgánica por medio de una solución de precursores moleculares orgánicos que se transforman en una red tridimensional (Escobar J. A., 2001). En este método de síntesis, parte de los alcóxidos se encuentran en una solución de alcohol, se tiene una gelación promovida por el aditivo generando un gel húmedo, la evaporación da parte a un xerogel, y finalmente con un tratamiento térmico se obtiene un cerámico denso (soporte) (Esquivel, 2013). A continuación, se describe la metodología empleada siguiendo los pasos mencionados anteriormente.

Se usaron 2-propanol, ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Baker 99.9%), ácido nítrico (HNO_3 , Baker 65.5%) y agua desionizada como reactivos, se utilizó tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$, Aldrich 97%) como precursor de alúmina y butóxido de titanio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{TiO}_4$, Aldrich 97%) como precursor de titanía. La cantidad de reactivos se calculó mediante las relaciones molares: Alcohol/Alcóxidos=65, Agua/Alcóxidos=20, Ácido/Alcóxidos=0.2 y Aluminio/Titanio=2. Se mezclaron los precursores en 2-propanol manteniendo la temperatura alrededor de 4 °C. Por otra parte, se preparó una solución acuosa de ácido nítrico para efectuar la hidrólisis y se adicionó a la mezcla por goteo lento, manteniendo agitación constante para evitar la hidrólisis descontrolada y la precipitación de los hidróxidos. Posteriormente, se dejó reposar el gel por 24 h, y se colocaron en un cristizador a una temperatura de 65°C en baño maría para evaporar de los líquidos. Los soportes obtenidos se calcinaron a 500°C por 3 h bajo atmósfera de aire. Por último, se tamizaron entre 80 y 100 mallas (0.177-0.149 mm). El soporte obtenido se utilizó para impregnar los metales y formar los catalizadores.

3.1.2. Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron los catalizadores por el método de impregnación incipiente con soluciones acuosas de las sales precursoras correspondientes. Se varió el contenido de Mo en 10, 12 y 15% en peso, manteniendo una relación atómica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.2$. Para esto se usó heptamolibdato de amonio hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%) como precursor de Mo y nitrato de cobalto II hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99%) como precursor de Co. Primero se impregnó el Mo, utilizando una solución de heptamolibdato de amonio

hidratado y agua desionizada se agregó el soporte y se dejó reposar 24 h a temperatura ambiente y presión atmosférica. Después, se calcinó a 400°C durante 5h. Posteriormente, los catalizadores impregnados con Mo, se impregnaron con una solución de nitrato de cobalto II hexahidratado y se dejó reposar por 24h en condiciones normales. Al terminó de este tiempo, se secaron a 120 °C por 2h y se calcinaron a 400°C por 5h.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Fisisorción de Nitrógeno

Este tipo de caracterización se utiliza para conocer las propiedades texturales del catalizador, evaluar su superficie específica y porosidad. El soporte AT2 se caracterizó en un instrumento de sorción de gas modelo Autosorb iQ marca Quantachrome Lab. ISASA. La muestra fue desgasificada a 150°C en vacío por 8 h con Nitrógeno de ultra alta pureza (<99,999% o 5,0). El área específica se determinó por el método de multi puntos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un intervalo de presión relativa de (P/P_0) (0.05 a 0.25). El diámetro de poro se determinó por el modelo de la Teoría Funcional de Densidad No Local (NLDFT) con N_2 a 77K en sílice con poros cilíndricos.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Esta prueba se utiliza principalmente para la determinación de las fases cristalinas del sólido. En este caso se utilizó un difractómetro BRUKER D-8 ADVANCE con geometría Bragg. Brentano θ - θ , radiación $Cu K\alpha$, filtro Ni 0.5 % $Cu-K\beta$ en el rayo secundario y un detector de tira de silicio unidimensional sensible a la posición (Bruker, Lynxeye). La intensidad de la difracción como función del ángulo 2θ se midió entre 4 y 80°, con un paso de 0.02° por 0.5 s por punto.

3.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Con el fin de evaluar el comportamiento electrónico presente en la estructura del sólido, los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS UV-Vis) se midieron en el rango de 200 a 800 nm a temperatura ambiente con un espectrómetro PERKIN ELMER LAMBDA 35 equipado con una esfera de integración (LABSPHERE RSA-PE-20). Se utilizó alrededor de 0.5 mg de muestra en polvo fino. Los espectros se obtuvieron en el modo de reflectancia considerando un grosor infinito (R^∞) usando la reflectancia de MgO como referencia. Los datos se evaluaron en un intervalo de 0.5 nm con una velocidad de escaneo de 240 nm/min. Este estudio permitió obtener de forma cualitativa las bandas correspondientes al tipo de

coordinación de las especies (tetraédrica u octaédrica) y la naturaleza de las especies de Co y Mo en los catalizadores en estado óxido.

3.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Con el propósito de evaluar la reducibilidad e interacción de las diferentes especies la reducción térmica programada (TPR) se realizó en un sistema AMI-80 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (100 mg) se cargó en la celda de U de cuarzo y se preparó in-situ a 523 K por una hora bajo flujo de 35 ml/min de He. La temperatura se elevó con una rampa de calentamiento de 15°C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a 900°C, bajo una corriente constante de 50ml/min de H₂/ Ar al 10 vol.%. Con los resultados obtenidos podemos obtener las reducciones de las especies y la temperatura de reducción de cada una, mostrando la estabilidad de los materiales.

3.2.5. Espectroscopía Raman

Se utilizó un equipo llamado Renishaw in Via Raman Microscope, esta prueba se realiza irradiando la muestra en polvo (0.5 mg) con un láser que suministra visibilidad y detectando la intensidad de la radiación dispersa en función de la energía. La luz visible interactúa con los modos vibratorios que influyen en la polarizabilidad de la muestra. El proceso de dispersión conduce a la excitación del modo vibratorio y a una disminución correspondiente en la energía de la luz visible. Los espectros se miden con base en la intensidad de la luz dispersa frente a la diferencia de energía del fotón incidente (Khatib, 2007). Este análisis nos permite obtener las especies de interacción entre los metales y el oxígeno y el tipo de enlace que presentan (M=O) ó (O-M-O).

3.3. Análisis Termodinámico

Se realizó un análisis termodinámico para obtener información sobre las condiciones de operación del sistema, el solvente que proporcione mayor solubilidad. Debido a que el fenol se encuentra en fase sólida, se realizó un estudio para determinar el solvente que proporcione mayor solubilidad y que en las condiciones de reacción propuestas no se formen cristales. El solvente utilizado en la reacción de HDO debe cumplir con características como son: proporcionar estabilidad al reactivo (fenol) sin involucrar pasos de reacción, que proporcione solubilidad del H₂ y equilibrio a las condiciones de reacción (He, Zhao, y Lercher, 2014). Se realizó un estudio del equilibrio fenol-solvente y solubilidad fenol-solvente.

3.3.1. Equilibrio sólido-líquido

Para el equilibrio sólido-líquido (*ESL*) se utilizan principalmente las **Ecuaciones 1 y 2**.

$$x_1 = \frac{\psi_1(1 - \psi_2)}{\psi_1 - \psi_2} \quad (1); \quad z_1 = \frac{1 - \psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \quad (2)$$

Donde x_i y z_i son, respectivamente, las fracciones mol de la especie i en las soluciones líquida y sólida. La especie 1 representa al fenol y la especie 2 representa al solvente. El parámetro ψ_i se determina con la relación de fugacidades en la fase sólida y líquida como se muestra en la **Ecuación 3**.

$$\psi_i = \frac{\widehat{f}_i^s}{\widehat{f}_i^l} \quad (3)$$

El desarrollo de la metodología se describe a detalle en el **Apéndice A**.

3.3.2. Solubilidad fenol-solvente

Para determinar la solubilidad del fenol en diferentes solventes a las condiciones de reacción se utilizó principalmente la **Ecuación 4**.

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} F_1 \quad (4)$$

Donde P_1^{sat} es la presión de saturación de la especie pura (1) a la temperatura del sistema, P es la presión total del sistema y F_1 es el factor Poynting que se determina por medio de la **Ecuación 5**.

$$F_1 = \frac{1}{\phi_1^\infty} \exp \frac{PV_1^s}{RT} \quad (5)$$

donde P y T son la presión y temperatura del sistema, V_1^s es el volumen molar de la especie sólida (fenol), R la constante universal de los gases y ϕ_1^∞ es un parámetro que se obtiene a partir de la ecuación de estado cubica Soave/Redlich/Kwong (SRK). El procedimiento completo se describe a detalle en el **Apéndice B**.

3.4. Evaluación cinética

Para realizar la evaluación cinética se utilizó un reactor por lotes (ver **Figura 6**). En este estudio nos interesa evaluar las velocidades de reacción como una función de las condiciones de operación (temperatura y presión del reactor) y la carga de Mo en los catalizadores. El reactor se cargó con una solución de 100 ml de

hexadecano (resultado de evaluación termodinámica) y una concentración 500 ppm de O_2 (2223 ppm de fenol) con 0.1g de catalizador sulfurado. Se utilizó un controlador de temperatura para mantenerla a la temperatura de reacción de 280°C, 320°C y 360°C con atmósfera de N_2 para evitar la desactivación del catalizador. Posteriormente, se presurizó el reactor a presiones de 3MPa, 4 MPa y 5.5 MPa con H_2 . Se mantuvo una agitación constante mayor a 800 rpm para minimizar las resistencias a la transferencia de calor y masa (Martínez , 2013). Se llevaron a cabo las pruebas experimentales en el reactor utilizando catalizadores de CoMo/AT2 con 10, 12 y 15% en peso de Mo. Para el análisis se tomaron muestras en el reactor a diferentes tiempos 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 min. Éstas se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu equipado con un detector de ionización de flama y una columna Agilent CP-Sil 5CB.

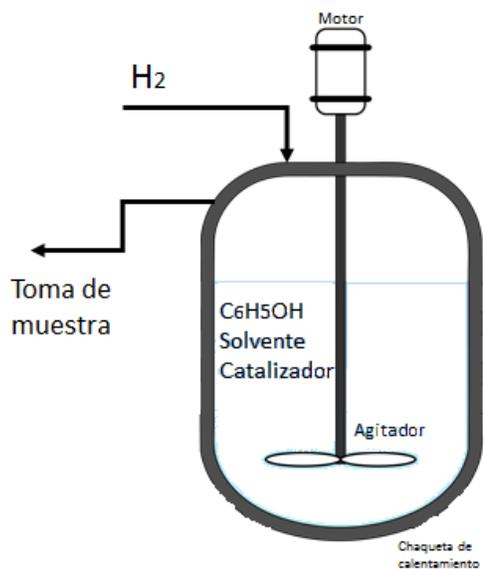


Figura 7 Diagrama simplificado del sistema de reacción

3.4.1. Activación de los catalizadores

Los catalizadores se activaron *ex situ* en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica con una mezcla de 15 % mol H_2S/H_2 (Praxair) con un flujo de 4 l/h. Se utilizó un controlador de temperatura y se mantuvo a 400°C por 2 h. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se eliminó el exceso de H_2S con una corriente de N_2 . Para evitar la oxidación del catalizador activado, se vierte directamente en el solvente (hexadecano) de la mezcla de reacción.

3.5. Diseño de experimentos por el Método de Superficie de Respuesta (RSM)

Para realizar el estudio cinético de la HDO del fenol, se consideró una serie de experimentos, con la finalidad de evaluar los efectos de las variables independientes (Temperatura, Presión y Carga del metal (Mo)) sobre la conversión y selectividad. Se utilizaron tres variaciones de carga de 10,12 y 15% en peso de los metales, tres variaciones de Temperatura (°C) y tres variaciones de Presión (MPa) como se muestra en la **Tabla 2**. Para obtener el mínimo número de experimentos se utilizó un Método de Superficie de Respuesta (RSM), que consiste en un conjunto de procedimientos matemáticos y estadísticos desarrollados para modelar fenómenos y encontrar combinaciones de una serie de factores experimentales (variables) que conducirán a respuestas óptimas. (Marques & Helder J. Vila-Real, 2007). La representación matemática de los modelos RSM puede ser de diferentes maneras:

Un modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados (**Ecuación 6**).

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e \quad (6)$$

El modelo lineal de primer orden con interacciones (**Ecuación 7**).

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (7)$$

Y el modelo cuadrático o de segundo orden (**Ecuación 8**).

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (8)$$

En donde β es un vector de p desconocido, x_i son las variables, e es el error, y y es la variable de respuesta. (Preciado, 2003). Los modelos polinomiales se utilizan como una aproximación a la función de respuesta real. Existen diferentes clases de diseños elaborados. Estos dependen del número de factores (variables) y niveles (variaciones) que se desean analizar en el conjunto de experimentos. Se clasifican en diseños de primer orden y de segundo orden. Dentro de los diseños de primer orden se encuentran; el diseño factorial 2^k , el diseño de Plackett- Burman y el diseño simplex. Entre los diseños de segundo orden están: diseño factorial 3^k , diseño compuesto central y el diseño de Box-Behnken. (Khuri & Mukhopadhyay, 2010) En este caso se va a utilizar el diseño de Box-Behnken con 3 factores y 3 variaciones como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2 Diseño de experimentos de Box-Behnken

Niveles	Presión (MPa)	Temperatura (°C)	Carga del metal (% en peso)
-1	3	280	10
0	4	320	12
1	5.5	360	15

Uno de los objetivos de MSR es determinar una variable de respuesta de control, que proporcione las condiciones óptimas del proceso. Esta variable se podrá determinar al obtener la ecuación matemática de segundo orden de acuerdo con la **Ecuación 11**.

3.5.1. Análisis de productos de reacción

Para analizar los productos obtenidos de las reacciones mencionadas anteriormente se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2010 Plus con un puente de inyección automática AOC-20i, equipado con una columna Agilent CP-Sil 5 CB de 60 m x 0.32 mm x 1.0 μm y un detector de ionización de flama (FID). Las condiciones de operación del cromatógrafo y factores de corrección de productos se muestran el apéndice C. Con el resultado del análisis cromatográfico se hicieron los cálculos de actividad, rendimiento y selectividad de los catalizadores. Este procedimiento completo se muestra en el **Apéndice C**.

3.5.2. Análisis de contribución

Los factores de contribución integrales se determinan utilizando las tasas de reacción integradas en el tiempo a través de la **Ecuación 9** que permite cuantificar la importancia de cada uno de los pasos de reacción globales. Esta metodología considera los factores que influyen en la velocidad de reacción.

$$\varphi_{i,j} = \frac{r_{ij}}{\sum r_{ij}} \quad (9)$$

Donde, $\varphi_{i,j}$ es el factor de contribución integral que va del paso elemental i a la aparición/desaparición del componente j . Se define como la relación de la tasa de aparición/desaparición de j resultante de la reacción i , a la tasa total de aparición/desaparición (r_{ij}) de j dentro del reactor (Castillo *et al.*, 2015).

3.5.3. Energía de Activación

Para una reacción elemental, la dependencia de la temperatura con la constante de velocidad viene dada por la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 10**).

$$k(T) = A_0 e^{-Ea/RT} \quad (10)$$

Donde, A_0 es el factor pre-exponencial (prefactor), Ea es la Energía de Activación KJ/mol, R es la constante ideal de los gases y T es la temperatura. La interpretación de la ecuación de Arrhenius es la de un evento en el que se debe superar una barrera de energía potencial para lograr la reacción. Para poder evaluar la Energía de Activación aparente se debe despejar de la ecuación y obtener la relación entre la temperatura y la constante de velocidad en forma lineal como se muestra en la **Ecuación 11**.

$$-\ln(k(T)) = -\ln(A_0) + \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (11)$$

En donde $\frac{Ea}{R}$ es la pendiente de una línea recta, del menos logaritmo natural de la constante de velocidad ($-\ln(k(T))$), en función de la temperatura como ($\frac{1}{T}$) y la ordenada al origen ($-\ln(A_0)$).

CAPÍTULO IV

4. Resultados de caracterización

4.1. Caracterización del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2)

Para determinar el área superficial, el tamaño y volumen de poro del soporte AT2 se realizó la prueba de fisisorción de Nitrógeno. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 se muestra en la **Figura 8**.

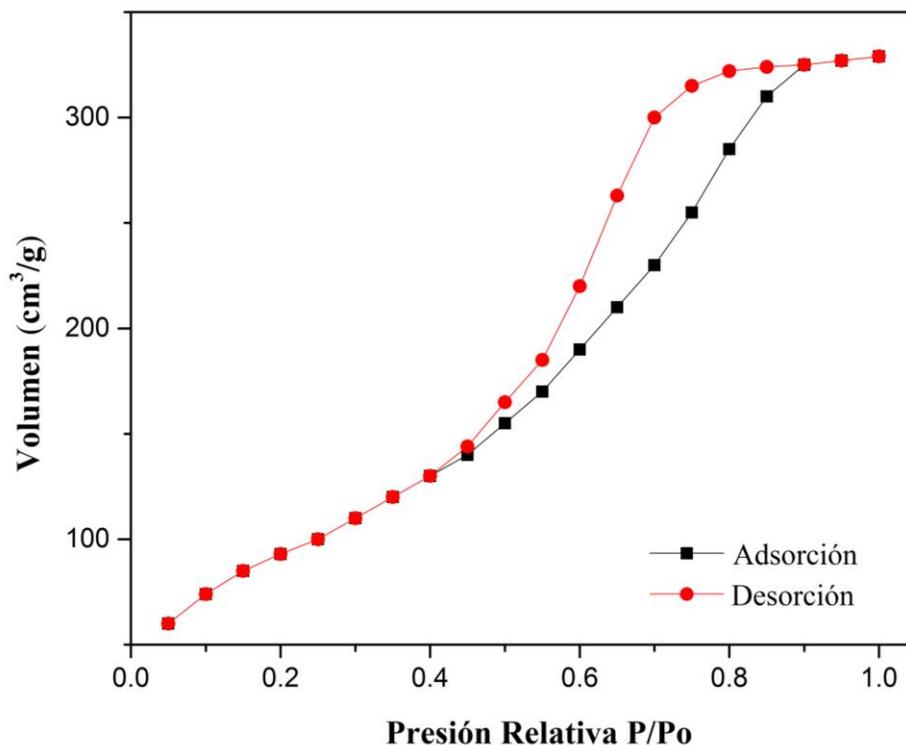


Figura 8 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para el soporte AT2

Existen distintas clasificaciones de las isothermas de adsorción, pero una de las más aceptadas es la propuesta por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. (BDDT) también conocida como clasificación Brunauer, que distinguen 5 tipos de isothermas (López, 2004). Actualmente se adicionó otra isoterma conocida como isoterma escalonada reportada en la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015). En este caso el soporte AT2, la **Figura 8** muestra una isoterma con una tendencia similar a la clasificación IV(a) que se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. A presiones relativamente bajas ca. 0- 0.4 es similar a la isoterma del tipo II pero a presiones medias comienza la condensación capilar a mesoporos. De aquí se infiere que el material obtenido es mesoporoso.

Los resultados de área superficial y tamaño de poro se obtuvieron por el método multipuntos BET, con un coeficiente de correlación (r) de 0.9998, el área superficial obtenida fue de $347 \text{ m}^2/\text{g}$. El método de síntesis del soporte influye en el área superficial de acuerdo a lo reportado por Maity *et al.* (2003) y Grzechowiak *et al.* (2001), que utilizaron el método de coprecipitación de alcóxidos para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en donde reportan áreas en un intervalo de $268\text{-}295 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otra parte, Montoya *et al.* (2000) reportan áreas de superficie de hasta $380 \text{ m}^2/\text{g}$ para soportes de alúmina-titania misma que varía dependiendo del contenido de titania. El área superficial del soporte de AT2 reportada por Tavizón *et al.* (2016) es de $359 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual es muy cercana al valor obtenido, esto debido al método de síntesis del soporte utilizado en ambos trabajos (sol-gel). El diámetro de poro promedio fue de 7.0 nm con presencia de porosidad en un intervalo de 2.1 nm a 20 nm , como se muestra en la **Figura 9**.

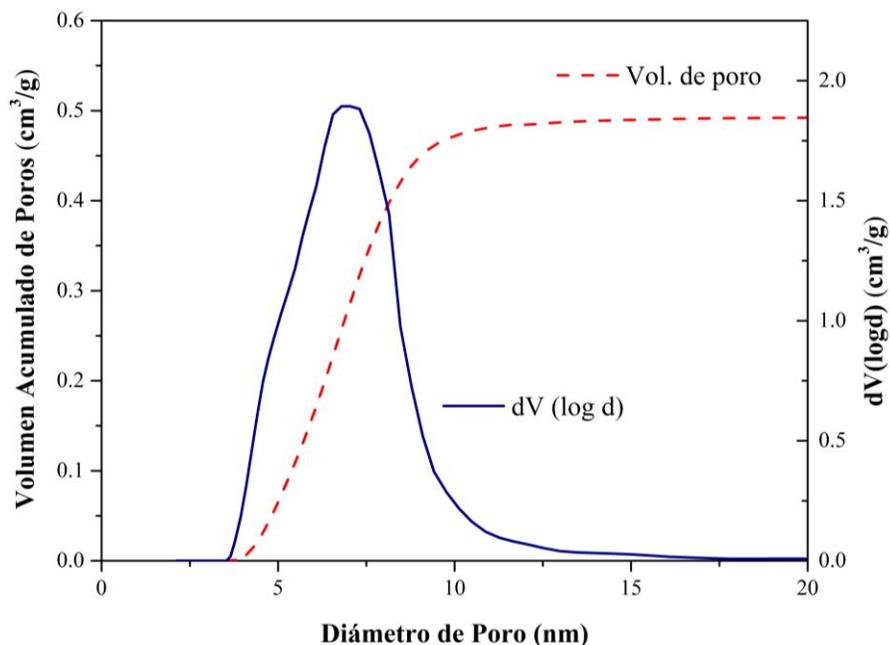


Figura 9 Distribución de poros y volumen de poros acumulados en el soporte calcinado de AT2

El volumen de poro promedio fue de $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$, que es comparable con el reportado por Escobar *et al.*, 2003 y Liu *et al.*, 2014, donde obtienen un volumen de poro para AT2 de entre $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$. No obstante, el cambio en el área superficial, tamaño y volumen de poro, es muy susceptible a cambios por el método de síntesis utilizado y al error experimental. Escobar *et al.* (2003) encontraron que la estabilidad de la TiO_2 en ambientes ácidos contribuye a la estabilidad de la Al_2O_3 , mejorando las propiedades texturales del soporte. Para conocer la estructura cristalina del soporte AT2 se realizó un experimento de Difracción de Rayos X (DRX). En la **Figura 10** se muestra el difractograma del soporte AT2, el soporte de AT2, no tiene

ningún pico definido por lo que se considera como una mezcla microcristalina (sólido amorfo) (Torres, Escobar J. A., 2001).

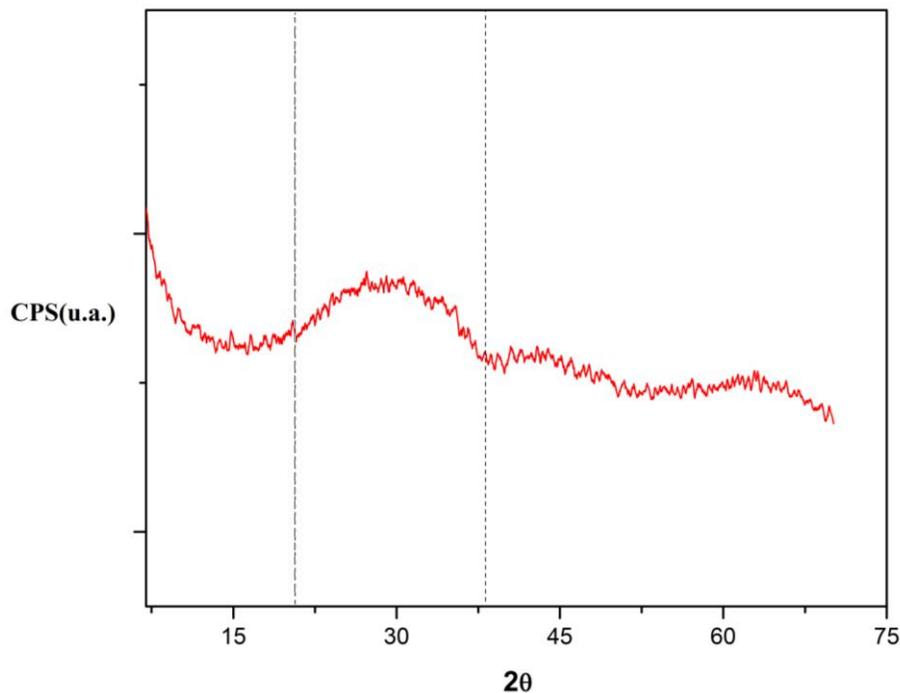


Figura 10 Difractograma de Rayos X del soporte calcinado AT2

Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por la ausencia de periodicidad y sólo se mantienen en un orden de corto alcance, por este motivo no se muestra ningún pico definido, esto sugiere que la TiO_2 está totalmente distribuida sobre la Al_2O_3 . En el difractograma se muestra una ligera curva entre 22° y 41° la cual representa la distribución de la TiO_2 sobre la Al_2O_3 sin presentar por completo las fases tanto anatasa como rutilo, además esta curva puede cambiar dependiendo la cantidad de TiO_2 sintetizada con respecto a la Al_2O_3 (AT1 o AT2) y el método de preparación utilizado como lo reportan Escobar (2001), Espinoza (2004) y Tavizón (2016).

El soporte es un elemento muy importante en el desempeño del catalizador, sus características físicas y químicas se relacionan directamente con el comportamiento tanto de actividad como de selectividad en las reacciones que se lleven a cabo. El estudio y desarrollo de nuevos catalizadores se ha llevado a cabo en los últimos años, ya sea, para mejorar procesos existentes o en desarrollo. La caracterización del soporte AT2 permite entender su estructura no sólo a nivel superficial sino también a nivel molecular. El área superficial, tamaño de poro y la morfología obtenidas por fisisorción de N_2 y Difracción de Rayos X, ayudó a mostrar y visualizar el soporte en aspectos detallados del poro y el efecto que se tendría al impregnar la fase activa y

promotor del mismo, además, nos permite saber si el área total expuesta del catalizador va a ser aprovechada en la reacción. En este caso, para la molécula de fenol que tiene un diámetro cinético de 0.6 nm (Terzyk, 2003), el diámetro y volumen de poro del soporte son mayores (7 nm), lo cual permite inferir que esta molécula se difundirá en los poros y se adsorberá para reaccionar en cualquier parte del catalizador. Además, los poros tienen que ser lo suficientemente grande para que el bio-aceite (lignina) reaccione, que es el propósito final del catalizador. Por otra parte, los resultados de DRS y TPR (ver **Apéndice D**) permitieron conocer la coordinación de las especies formadas, la interacción metal-soporte y transferencias de carga en las especies, que hace inferir sobre la estabilidad del soporte. Con estas pruebas de caracterización se puede concluir que el soporte se sintetizó de forma adecuada de acuerdo con lo reportado en la literatura.

4.2. Caracterización de Mo soportado en AT2

4.2.1. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis del Mo/AT2

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos para los catalizadores soportados en AT2 (calcínados) (Mo/AT2) en 10, 12 y 15% en peso de Mo y el soporte AT2 se muestran en la **Figura 11**.

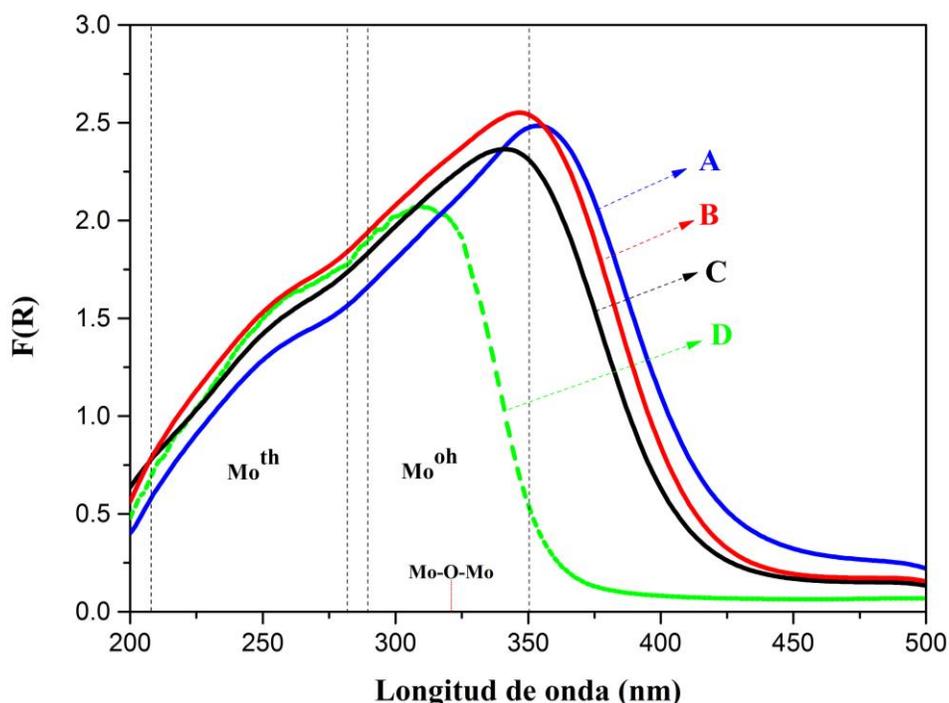


Figura 11 Espectros de Reflectancia Difusa de catalizadores calcínados de Mo/AT2 con diferentes contenidos de Mo en A)15, B)12, C)10% de Mo p/p y D) Soporte AT2

Las bandas de absorción obtenidas se encuentran entre 200 y 500 nm. La banda de absorción del soporte AT2 se encuentra de ca. 200 a 350 nm, y ésta se relaciona con la transferencia de carga metal-ligando (TCML) de $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ en coordinación octaédrica, debido al carácter semiconductor de la TiO_2 (Vrinat *et al.*,1999). Con base en los cambios en porcentaje del molibdeno, se puede observar que a partir de 350 nm se tiene un desplazamiento en las bandas de absorción hacia la luz visible con respecto a la banda del soporte AT2. Sin embargo, las bandas del soporte también se traslapan con las bandas relacionadas con la excitación de la banda de TCML $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. Las bandas entre 220-280 nm son atribuidas comúnmente a especies de molibdato en coordinación tetraédrica Mo^{th} , y las bandas 290-350 nm representan a las especies de Molibdatos en coordinación octaédrica, además en 320 nm se puede identificar las especies de Mo-O-Mo,

sin embargo, estas se traslapan con las bandas de Mo en coordinación octaédrica (Vrinat *et al.*, 1999; Xiong *et al.*, 1999).

4.2.2. Reducción a temperatura programada de Mo soportado en AT2

Se realizó la prueba de TPR para los catalizadores calcinados de Mo/AT2 con las diferentes cargas (10, 12 y 15% p/p de Mo). En la **Figura 12** se muestran los perfiles de reducción de estos catalizadores.

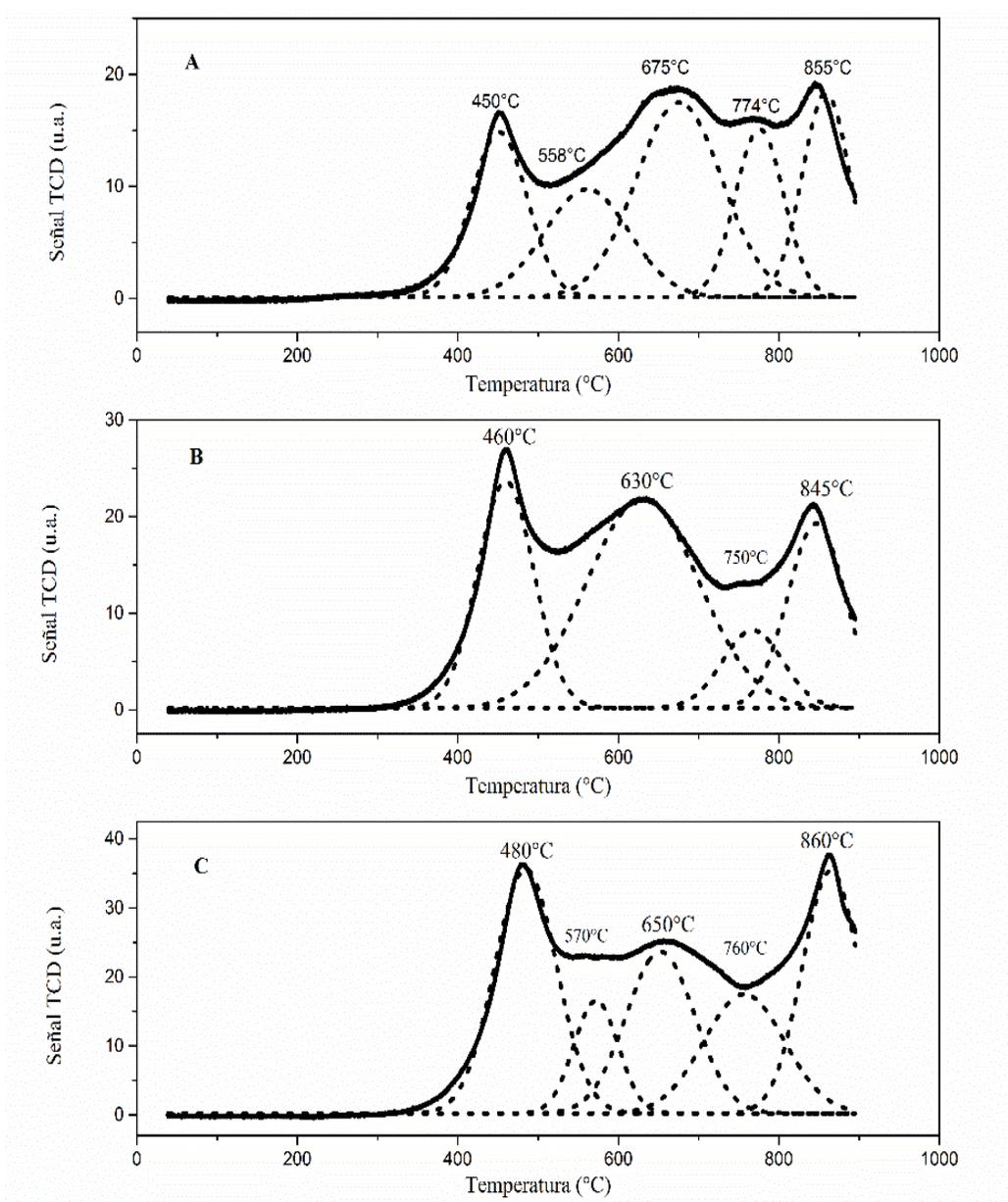


Figura 12 Perfiles de TPR para los catalizadores calcinados de Mo/AT2 con diferentes contenidos de Mo A) 10%, B) 12% y C) 15% de Mo p/p

En los perfiles de reducción se tienen cambios en la intensidad de los picos y un leve desplazamiento de las temperaturas de reducción, en el catalizador con 10% de Mo (**Figura 12A**) se observan temperaturas de reducción con picos definidos en 450°C, 675°C, 774°C y 850°C y un pico que se podría encontrar en 558°C; estos picos están relacionados con la interacciones de Mo-O-Mo y Mo-O, se atribuyen a la reducción de Mo (VI) a Mo (IV) en forma octaédrica y la reducción de especies de Mo altamente dispersas en coordinación tetraédrica (Vakros *et al.*, 2010).

Para el catalizador con 12% de Mo (**Figura 12B**) se observan tres picos definidos y con la descomposición gaussiana se alcanza a percibir un pico adicional. En este caso las temperaturas de reducción son de 460°C, 630°C, 750°C y 845°C. Comparando esto, con el catalizador con 10% de Mo se tuvo una variación de las temperaturas de reducción, sugiriendo que las especies que se forman en la superficie del catalizador tienen mayor interacción metal-soporte siendo más difíciles de reducir.

Por último, para el catalizador con 15% de Mo (**Figura 12C**), se tienen tres picos definidos, y se observan dos picos adicionales con la descomposición gaussiana realizada; se tienen temperaturas de reducción de 480°C, 570°C, 650°C, 760°C y 860°C. Estas temperaturas son ligeramente mayores que en el caso del catalizador con 12 % de Mo. Aunado a lo anterior, para el catalizador con 15% se incrementa la intensidad de los picos, lo que se relaciona con una mayor cantidad de especies reducibles sobre el catalizador debido al aumento en la carga de Mo (Papadopoulou *et al.*, 2003).

4.2.3. Espectroscopía Raman del Mo soportado en AT2

La espectroscopia Raman se basa en el estudio del cambio de frecuencia de la luz dispersada por un material cuando éste se excita por una luz monocromática de frecuencia definida. Esta diferencia de frecuencia en la luz dispersada se debe a la respuesta de los diferentes modos vibracionales moleculares del material, dicha respuesta se representa a través de un gráfico o espectro. La posición de los picos representa la composición del material (huella espectroscópica) mediante la respuesta vibracional de enlaces, los desplazamientos hacen referencia a los estados de esfuerzo y tensión del arreglo molecular, la anchura de los picos se asocia con la calidad cristalina (cantidad de deformación plástica) y la altura de los picos se relaciona con la cantidad de material excitado. De tal forma que la espectroscopía Raman permite estudiar las vibraciones en el enlace terminal M=O, enlaces entre metales soportados M-O-M y enlaces de los metales con el soporte. En la **Figura 13** se muestra el espectro Raman de los catalizadores Mo/AT2 con 10, 12 y 15% en peso de Mo. Se pueden observar cuatro picos definidos en 665, 817, 950 y 992 cm^{-1} de desplazamiento Raman. Cada uno de estos picos tiene una intensidad definida.

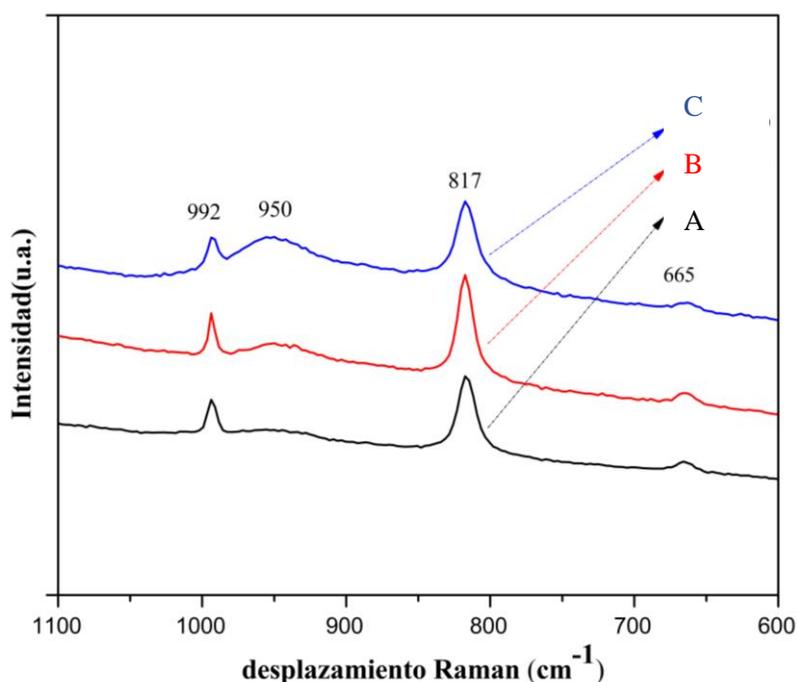


Figura 13 Desplazamiento Raman para los catalizadores calcinados de Mo sin promover soportados en AT2 con diferentes contenidos de Mo A)10, B)12 y C)15% de Mo p/p

Diversos autores han demostrado el rango de oscilaciones para los enlaces Mo=O (1046-840 cm^{-1}) y de los grupos puente Mo-O-Mo (946-820 cm^{-1}) (Jeziorowski & Knozinger, 1978). El pico a 992 cm^{-1} , se atribuye a la especie de octamolibdato ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) y de acuerdo a la intensidad de cada pico, el mayor se encuentra en el catalizador con 12% de Mo; con esta carga de molibdeno se favorece la formación de especies poliméricas (óxidos superficiales poliméricos) (Khatib, 2007). El pico de 817 cm^{-1} se asigna a la especie de trióxido de Molibdeno (MoO_3) (Thielemann *et al.*, 2011). El pico que se muestra en 665 cm^{-1} de acuerdo a la literatura se asigna a la especie de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) que representa a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces internos M-O-M, donde la intensidad de los picos no cambia significativamente con el aumento del porcentaje del Molibdeno (Williams & Ekerdt, 1991).

Por otra parte, en el desplazamiento Raman alrededor de 950 cm^{-1} , se observa un pico difuso que aumenta su intensidad al incrementar la carga de molibdeno, este pico se asigna a especies de molibdeno polimérico de superficie bidimensional, con características de enlaces simétricos (Mo=O) del polianión heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). De acuerdo a la literatura los óxidos de molibdeno presentes en soportes de TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 poseen una estructura tetraédrica aislada muy distorsionada, que se caracteriza por el estiramiento M=O y se encuentran en desplazamientos de aproximadamente 990 a 1000 cm^{-1} . Para tener un análisis más profundo acerca de las especies que se forman en el catalizador Mo/AT2 con 10, 12 y 15% de Mo se realizó la descomposición de los picos de la **Figura 14** y se obtuvo el área bajo la curva de cada uno como se muestra en la **Tabla 7**.

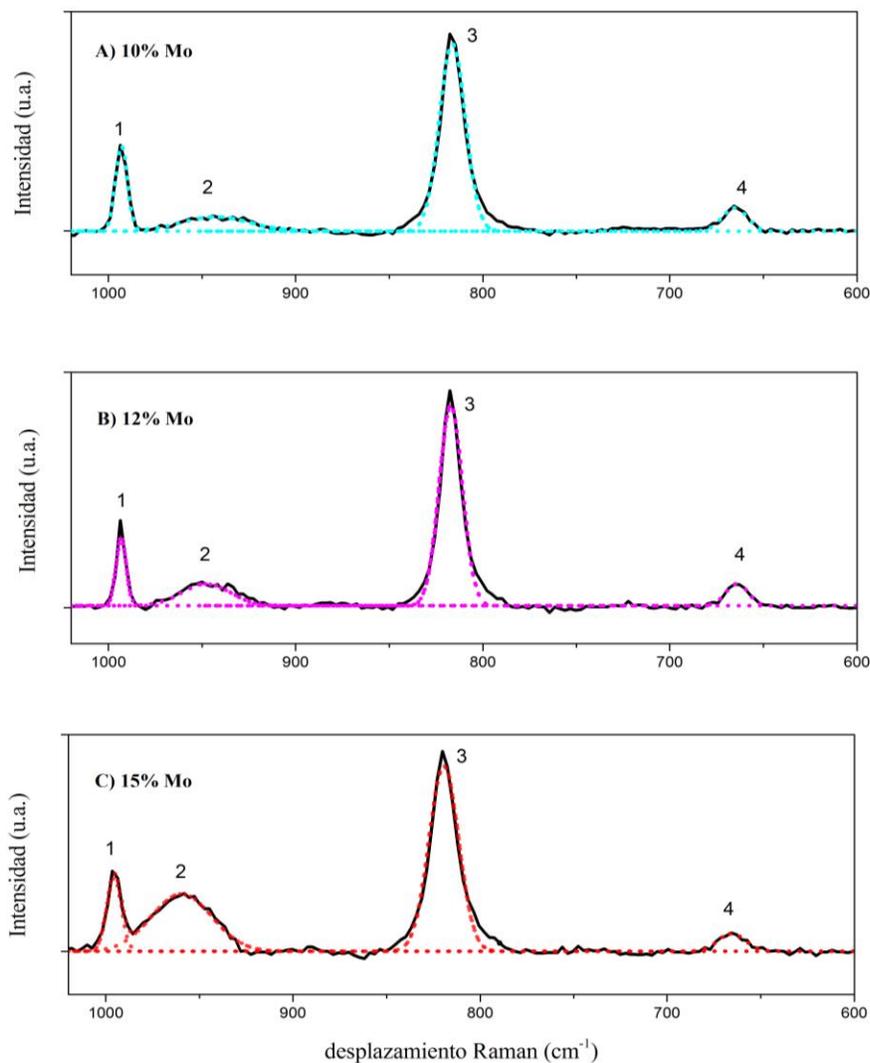


Figura 14 Descomposición gaussiana de los picos de espectroscopía Raman para catalizadores calcinados de Mo/AT2 con A)10, B)12 y C)15% de Mo

La **Figura 14** presenta la descomposición gaussiana de los picos obtenidos en la espectroscopía Raman, esto con el objetivo de realizar una correlación entre las especies formadas en cada catalizador con la velocidad de reacción inicial. El área bajo la curva de los distintos picos de la espectroscopía Raman se muestran en la **Tabla 3**. El pico 1 representa el desplazamiento Raman (992 cm^{-1}) y éste a su vez representa a las especies de octamolibdatos ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) como se mencionó anteriormente. Se observa que el área del pico disminuye al aumentar la carga de Mo, debido a que la formación de otras especies incrementa. Por otra parte, el pico 2 que representa a especies de heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) con estiramientos vibracionales de $\text{Mo}=\text{O}$, se observa que el área es mayor para el caso del catalizador con 15% de Mo, esto quiere decir que al aumentar el Mo tenemos mayor formación de estas especies. Para el caso del pico 3, que representa al trióxido de molibdeno (MoO_3), el área bajo la curva es mayor para el caso del catalizador con 12% de Mo, siendo 1.2 veces mayor

que en el catalizador con 10% de Mo y 1.6 mayor que el catalizador con 15% de Mo. Por último, el pico 4, que representa a octamolibdatos ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$), pero en estado vibracional Mo-O-Mo, incrementa al aumentar la carga de Mo. Sin embargo, se puede observar que del catalizador de 10% Mo a 12% Mo no hay mucha diferencia, pero al aumentar a 15% de Mo, estas especies se duplican (Weber, 1995).

Tabla 3 Relación de especies en la espectroscopía Raman para los catalizadores Mo/AT2 con 10, 12 y 15% de Mo

Catalizador	Picos (desplazamiento Raman cm^{-1})				$\frac{\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}{\text{MoO}_3}$	$\frac{\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}}{\text{MoO}_3}$
	1 (992 cm^{-1})	2 (950 cm^{-1})	3 (817 cm^{-1})	4 (665 cm^{-1})		
	Área bajo la curva					
10% Mo	76909	73678	371375	44477	0.19	0.32
12% Mo	64370	98641	436393	45230	0.22	0.25
15% Mo	37605	423701	268693	82286	1.57	0.44

En las dos últimas columnas de la **Tabla 3** se muestran las relaciones entre las especies de heptamolibdatos y octamolibdatos con respecto al trióxido de molibdeno ($\frac{\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}}{\text{MoO}_3}$ y $\frac{\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}}{\text{MoO}_3}$). Se observa que, en el caso de los octamolibdatos, se tiene un valor mínimo para el caso del catalizador con 12% de Mo, indicando que la cantidad de MoO_3 aumenta. En cuanto a los heptamolibdatos la relación también disminuye; sin embargo, para el catalizador con 12% de Mo la relación obtiene un valor muy cercano (0.24) al caso del catalizador con 15% de Mo (0.3), esto significa, que al aumentar la carga esta relación en lugar de disminuir aumenta y esto puede provocar una reducción en la actividad del catalizador (Williams & Ekerdt, 1991).

4.3. Caracterización de CoMo Soportado en AT2

4.3.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis de catalizadores soportados de CoMo/AT2

Los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores calcinados promovidos CoMo / AT2, variando la carga en 10, 12 y 15% en peso de Mo y manteniendo la relación atómica de $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2$, se muestran en la **Figura 15**.

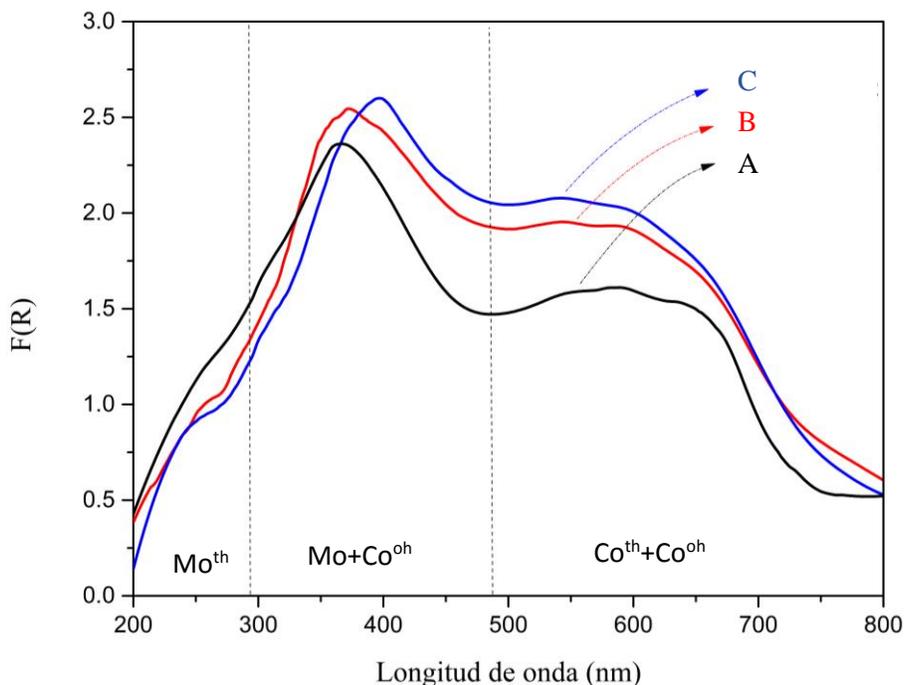


Figura 15 Espectroscopia de reflectancia difusa para catalizadores calcinados de CoMo/AT2 con diferentes contenido de Mo A)10, B)12 y C)15% de Mo

Se pueden observar bandas de absorción entre 200 - 490 nm con un pequeño hombro entre 200 - 290 nm y otra banda entre 490-800 nm para los tres casos. Sin embargo, se observa un incremento en la absorbancia a medida que aumenta el contenido de Mo. Las bandas entre 250 - 330 nm se relacionan con la transferencia de carga de metal-ligando de O^{2-} a Ti^{4+} (Vrinat *et al.*, 1999). Éstas se traslapan con las bandas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica (220 - 280 nm) y bandas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica (290 - 350 nm) (Jeziorowski & Knozinger, 1978) mencionadas en la **Figura 11** en la caracterización del catalizador Mo/AT2 sin promover. Las bandas alrededor de 500 nm a 700 nm representan la transferencia de carga del campo ligando de Co (II) en coordinación tetraédrica, el incremento en la carga de Mo provoca un aumento en la cantidad de Co impregnado para mantener la relación de $Co / (Co+Mo) = 0.2$ que a su vez provoca un aumento y desplazamiento de las bandas en relación a la interacción de metal-soporte. En este caso también se traslapan con las bandas entre 350-400 nm que se asignan a Co (III) en coordinación octaédrica y bandas de 650-950 nm asignadas a la misma especie (Gajardo *et al.*, 1980; Olguin *et al.*, 1997).

4.3.2. Reducción a Temperatura Programada de catalizadores soportados de CoMo/AT2

Para conocer los distintos tipos de especies de óxidos metálicos presentes en la superficie del catalizador se realizaron pruebas de TPR. El consumo de H₂ se determina a partir de una celda de Conductividad Térmica (TCD) por lo tanto la señal TCD muestra este consumo. En la **Figura 16** se muestra el consumo de H₂ en función de la temperatura para el catalizador con 10 % de Mo.

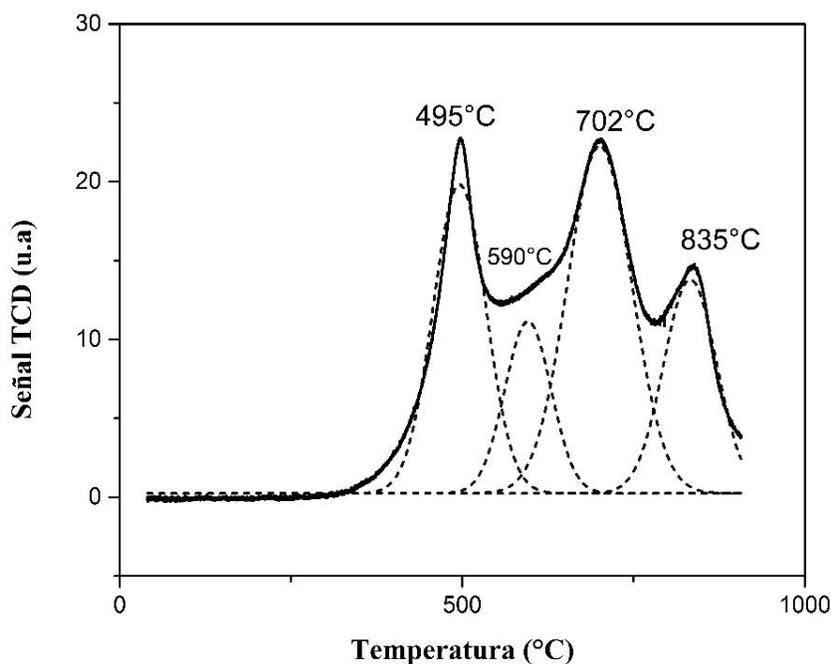


Figura 16 Perfil de TPR de catalizador calcinado de CoMo/AT2 con 10% de Mo

Con esta respuesta se pueden inferir las especies reducidas de acuerdo con la temperatura de reducción. En este caso la temperatura de reducción marcada en 495 °C, corresponde a la reducción de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ y $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ en coordinación octaédrica $(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{Oh}}$, de óxidos microcristalinos, en múltiples capas que indica que las especies de Mo están bien dispersas en el soporte (Vakros *et al.*, 2010). El pico en 590°C (este se encontró en la descomposición gaussiana marcada con la línea punteada en la **Figura 16**) corresponde a la reducibilidad de Co y Mo en coordinación tetraédrica y octaédrica. Los picos marcados con 702 y 835°C, se pueden relacionar con la reducción de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ y $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ (especies de Co en estado

óxido) combinado con las especies de Mo más difíciles de reducir $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$ y en coordinación Tetraédricas $(\text{Co+Mo})^{\text{Th}}$ (Ji *et al.*, 2014).

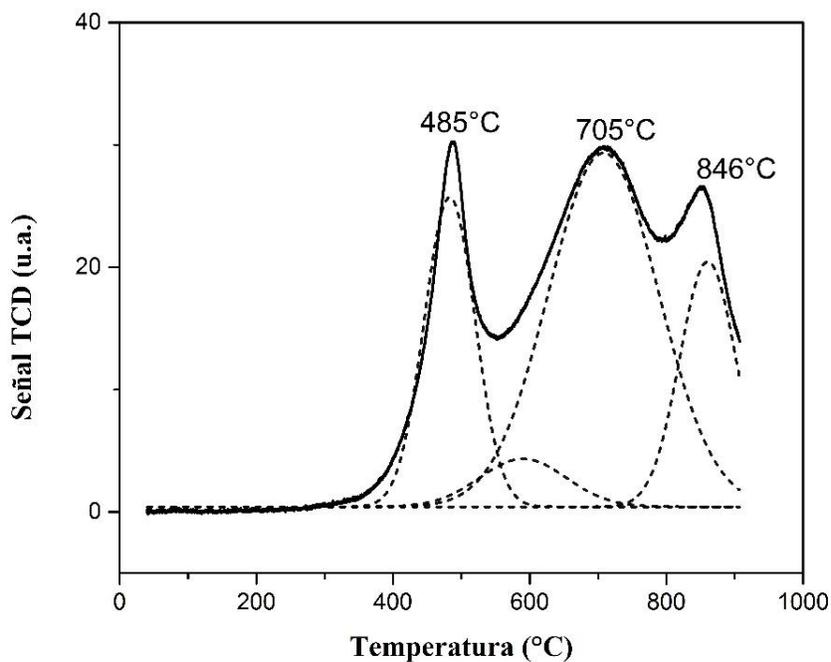


Figura 17 Perfil de TPR de catalizador calcinado de CoMo/AT2 con 12% de Mo

En la **Figura 17** se muestran el perfil de temperaturas de reducción para el catalizador con 12% de Mo. En este caso, se observa que se forman tres picos definidos. Sin embargo, la intensidad y la temperatura de cada pico es diferente; en este caso la intensidad del tercer pico es mayor, y ahora se tienen reducciones en 485, 705 y 846 °C, con el resultado de la descomposición gaussiana se puede observar que el pico intermedio que se forma alrededor de los 590°C, tiene menor intensidad que en el catalizador con 10 % de Mo, por lo tanto, no influye en este perfil de temperatura. De acuerdo a la literatura (Yoosuk *et al.*, 2012; Arnoldy *et al.*, 1985), el aumento en la reducibilidad de las moléculas se relaciona con la estabilidad y funcionalidad del catalizador.

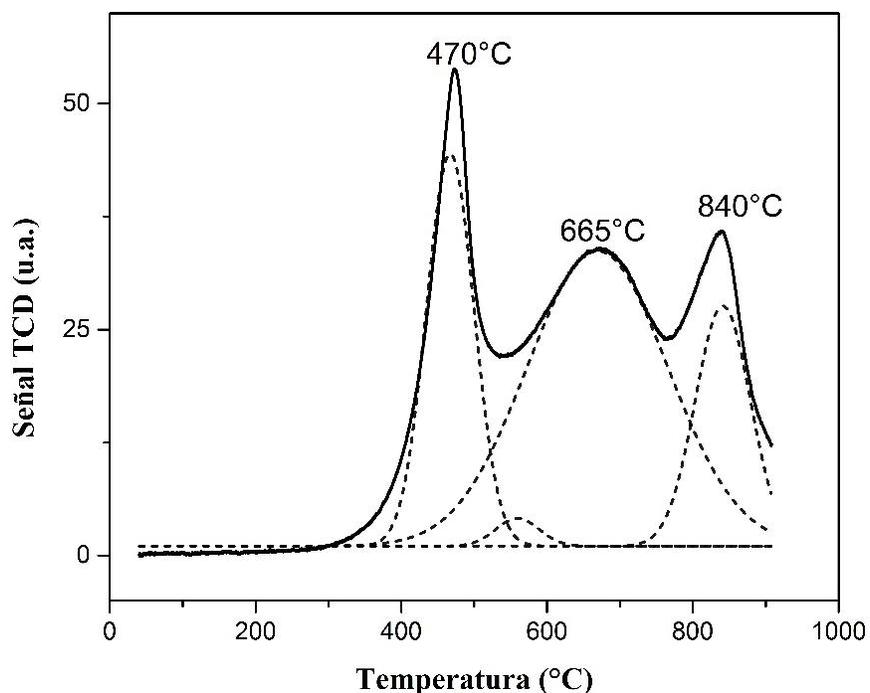


Figura 18 Perfil de TPR de catalizador calcinado de CoMo/AT2 con 15% de Mo

Para el caso del catalizador con 15 % de Mo se obtuvo el perfil de temperatura que se muestra en la **Figura 18**, como se observa, hay tres temperaturas de reducción como en los casos anteriores, no obstante, se tienen picos de reducción a diferentes temperaturas; en este caso se obtiene a 470, 700 y 840 °C, las cuales representan las especies octaédricas (Mo^{oh}) y tetraédricas (Mo^{th}), además se observa que el pico a 470 °C incrementó 58 % con respecto al pico del catalizador con 10 % de Mo, y 44 % con respecto al catalizador de 12 % de Mo. Al aumentar la carga de molibdeno aumenta la cantidad de especies octaédricas que se están formando en la superficie del catalizador (Vakros *et al.*, 2010; Álvarez-Amparán *et al.*, 2015).

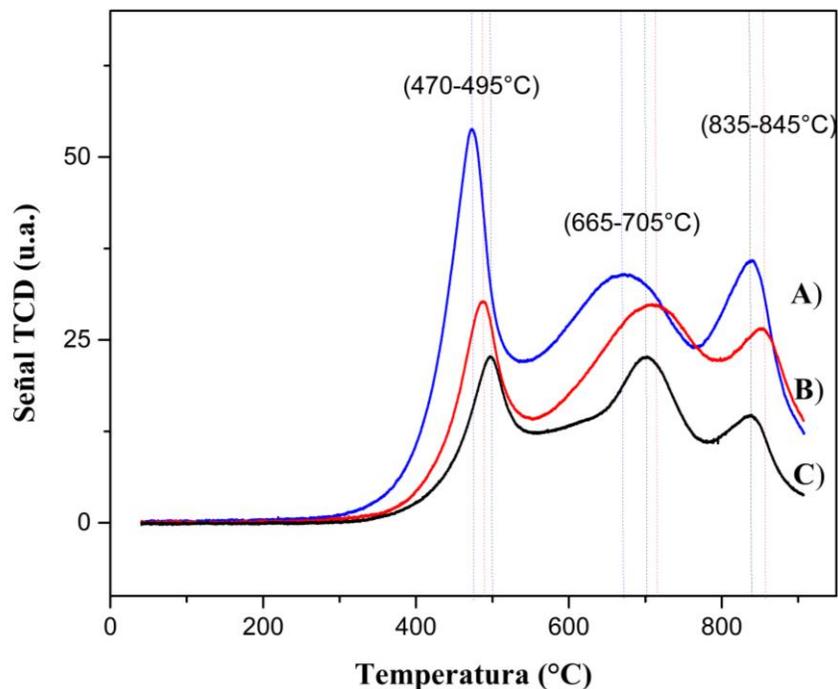


Figura 19 Perfil de TPR de los catalizadores calcinados de CoMo / AT2 con A)15%, B)12% y C)10% de Mo

Para analizar los tres perfiles de reducción de los catalizadores promovidos CoMo / AT2, con 10, 12, y 15 % de carga de Mo se construye la **Figura 19**. Debido al incremento de la carga de molibdeno, la intensidad de los picos aumenta y se observa un desplazamiento en las temperaturas de reducción. Las especies a las que se les atribuyen estas temperaturas son: el pico de aproximadamente 490 °C corresponde a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ en estructura octaédrica, el segundo pico corresponde a la reducción de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ en coordinación octaédrica, y el último punto corresponde a la combinación de ambos, pero en coordinación tetraédrica en este caso la reducción de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ y $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$, además el pico en esta temperatura se relaciona con la reducción de TiO_2 a Ti^{4+} . Para tener un mejor análisis de esta técnica de caracterización se hizo un análisis de la cantidad de especies octaédricas y tetraédricas para cada catalizador. Esto se realizó con la descomposición gaussiana de las **Figuras 16, 17 y 18**, donde se obtuvo el área bajo la curva de cada pico y con esto se determinó la cantidad de especies con base en el consumo de H_2 y el rango de temperatura de reducción en el que se encuentran. En la **Tabla 4**, se muestra los resultados para este análisis, como se observa cada una de las especies se contabilizó en un rango de temperaturas de reducción, y en la última columna de la tabla se hizo una relación entre el total de especies de (Co+Mo) en coordinación octaédrica y el total de especies de (Co+Mo) en coordinación tetraédrica. Además, se observa que los valores del consumo de H_2 para las especies de $(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{oh}}$ aumentan al incrementar la carga de Mo, este efecto también se observa

en las especies de $(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{th}}$; sin embargo, en la relación $(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{oh}}/(\text{Co}+\text{Mo})^{\text{th}}$ se obtiene un mínimo para el catalizador con una carga del 12 % de Mo. Esto sugiere que al incrementar la carga de Mo en el catalizador podemos tener mayor cantidad de especies que favorezcan la actividad y selectividad del mismo; sin embargo, esto puede ser contradictorio, ya que, en este caso, la relación de especies octaédricas y tetraédricas se obtuvo en cargas con 12% y no con la más alta que es la de 15%. Para corroborar este análisis se realizó una correlación entre las especies del catalizador y su velocidad de reacción como se observa en la **Figura 36** que se muestra en el **Capítulo VI**.

Tabla 4 Consumo de H_2 para cada una de las especies de Co y Mo en coordinación tetraédrica y octaédrica

% Mo		$(\text{Co} + \text{Mo})^{\text{oh}}$	$(\text{Co} + \text{Mo})^{\text{th}}$	Ti^{4+}	$(\text{Co} + \text{Mo})^{\text{oh}} / (\text{Co} + \text{Mo})^{\text{th}}$	
		(400-550°C)	(550-650°C)	(650-750°C) $\geq 750^\circ\text{C}$		
10	$T(^{\circ}\text{C})$	497	599	700	832	0.77
	Consumo H_2	1981	876	2569		
12	$T(^{\circ}\text{C})$	482	590	712	856	0.48
	Consumo H_2	2299	1293	4723		
15	$T(^{\circ}\text{C})$	467	557	681	841	0.6
	Consumo H_2	3861	1054	6418		

4.3.3. Espectroscopía Raman de los catalizadores CoMo soportados en AT2

Como se mencionó en la sección anterior, la espectroscopia Raman describe los estados vibracionales de las moléculas y complejos formados en la superficie del sólido. Los resultados del espectro para los catalizadores de CoMo / AT2 con cargas de 10, 12 y 15 % de Mo manteniendo una relación atómica de $\text{Co} / (\text{Co}+\text{Mo}) = 0.2$ se muestran en la **Figura 20**.

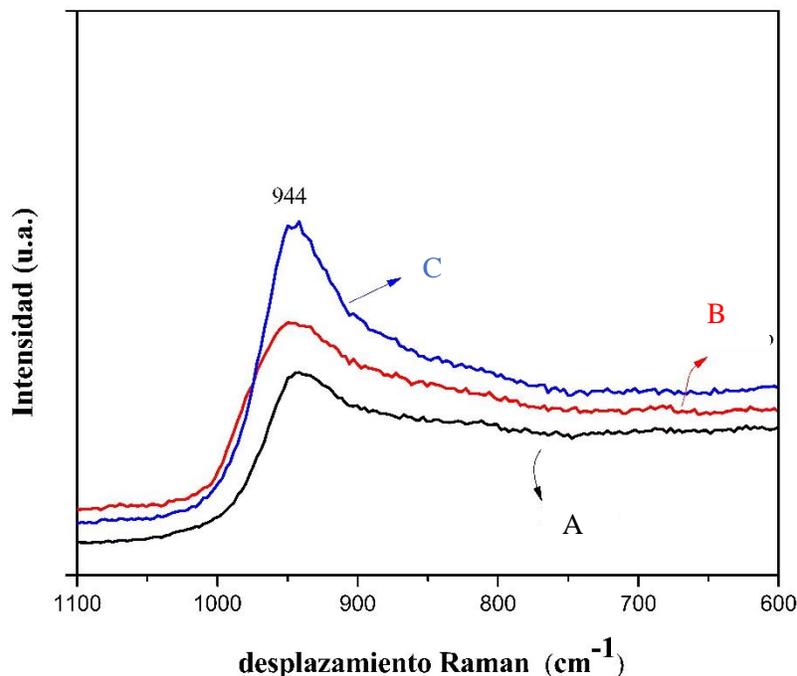


Figura 20 Espectroscopia Raman del catalizador calcinado de CoMo / AT2 con A)10, B)12 y C)15 % de Mo p/p

Con la adición de Co para los catalizadores de Mo / AT2, se observa una combinación de los desplazamientos, mostrando solo un pico definido en 944 cm^{-1} , el cual ha sido atribuido al estiramiento simétrico de Mo=O que representa la formación de heptamolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) en una estructura octaédrica aislada (Khatib, 2007; Nikulshin *et al.*, 2012). Como se observa en el espectro, la intensidad del pico aumenta con respecto al incremento de la carga de Mo y la anchura del pico se mantiene en el mismo intervalo ($920 - 1000\text{ cm}^{-1}$) que indica la formación exclusiva de especies de oxomolibdatos poliméricos en la monocapa (Bui *et al.*, 2011). Sin embargo, son bastante amplios comparado con los picos del Raman para Mo / AT2; por lo tanto, se puede concluir que el incremento de las especies de polimolibdatos se favorece al adicionar Co como promotor (Bergwerff, Visser, y Weckhuysen, 2008). Cabe mencionar que la formación de estas especies promueven la formación de sitios activos en el catalizador.

CAPÍTULO V

5. Resultados evaluación cinética de la reacción de HDO de fenol

5.1. Estudio termodinámico

5.1.1. Equilibrio fenol-solvente

Los resultados del estudio sobre el equilibrio sólido-líquido (ESL) del fenol con diferentes solventes orgánicos se presentan a continuación. En las **tablas 5** y **6** se muestran los valores de los parámetros necesarios para obtener las composiciones al equilibrio de fenol con respecto a decano y dodecano, se muestran resultados tanto de la capacidad calorífica líquida C_p^l así como en el sólido C_p^s , el cambio de entalpía respecto a la temperatura de fusión de cada compuesto y los valores de las composiciones tanto en la fase líquida como en la fase sólida.

Tabla 5 Cálculos para el ESL fenol-decano

T (K)	$C_p^l(T - T_{mi})$	$C_p^s(T - T_{mi})$	ΔH_f^l (cal/g)	ΔH_f^s (cal/g)	ψ_2	ψ_1	x_1	z_1
245	0	-4.36	48.3	24.67	1	0.988	0	0
259	4.45	-3.48	52.75	25.55	1.004	0.991	0.30	0.30
273	13.85	-2.59	62.15	26.44	1.013	0.993	0.66	0.67
287	20.78	-1.70	69.08	27.33	1.021	0.996	0.82	0.83
301	27.70	-0.82	76	28.21	1.029	0.998	0.93	0.93
314	34.14	0	82.44	29.03	1.038	1	1	1
$H_f^l = 27.87; H_f^s = 48.3;$								

Tabla 6 Cálculos para el ESL fenol-dodecano

T (K)	$C_p^l(T - T_{mi})$	$C_p^s(T - T_{mi})$	ΔH_f^l (cal/g)	ΔH_f^s (cal/g)	ψ_2	ψ_1	x_1	z_1
263.55	0	-3.19	51.3	25.84	1	0.992	0	0
273.55	5.09	-2.56	56.39	26.43	1.004	0.994	0.37	0.38
283.55	10.18	-1.92	61.48	27.11	1.009	0.995	0.67	0.67
293.55	15.27	-1.29	66.57	27.74	1.013	0.997	0.80	0.80
303.55	20.36	-0.66	71.66	28.37	1.018	0.998	0.91	0.92
314	25.68	0	76.98	29.03	1.024	1	1	1
$H_f^l = 27.87; H_f^s = 51.3;$								

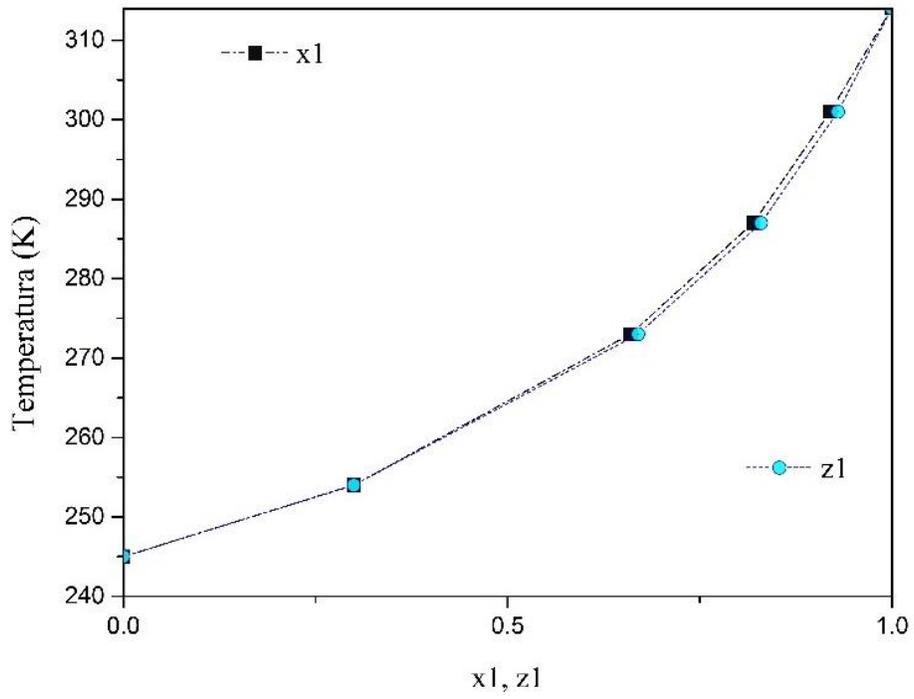


Figura 21 Equilibrio sólido-líquido de fenol-decano

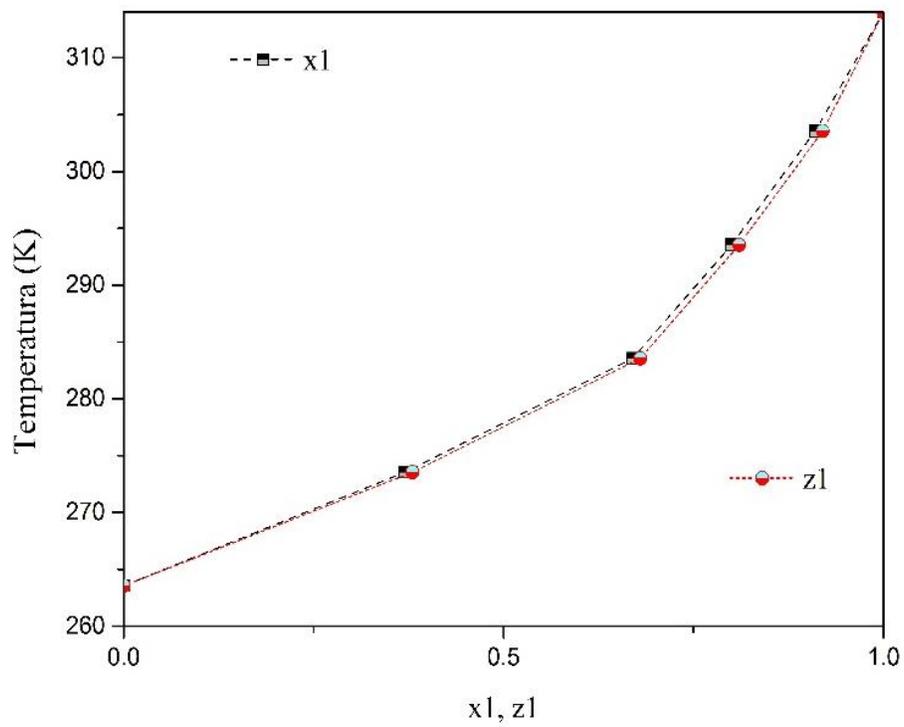


Figura 22 Equilibrio sólido-líquido para fenol-dodecano

En las **Figuras 21 y 22** se muestran los equilibrios sólido-líquido (ESL) del fenol-decano y fenol-dodecano, respectivamente. Se observa que las curvas tanto para sólido como para líquido coinciden en las dos figuras. Esto significa que el área de ESL es muy reducida, y por lo tanto el fenol podría estar en fase líquida por arriba de las curvas y en forma sólida si se encuentra debajo de las curvas, de ahí la importancia de este estudio. Dado que el punto de fusión del fenol es mayor que el del solvente en todos los casos, a las condiciones de reacción de 280, 320 y 360 °C se asegura que se tiene el fenol y el solvente en fase líquida. Por lo tanto, al aumentar el número de carbonos las temperaturas de fusión aumentan, pero no sobrepasan las temperaturas de reacción. Los puntos de fusión de las sustancias no se ven afectados por la presión, por lo que los datos obtenidos fenol-solvente son comparables con las condiciones de reacción.

5.1.2. Solubilidad fenol-solvente

Debido a que el fenol se encuentra en fase sólida (cristalina) y en el sistema se manejan altas presiones se realizaron los cálculos con diferentes solventes que van desde n-Pentano hasta n-Hexadecano, para determinar el solvente que proporcione una alta solubilidad a las condiciones de operación. Los valores de los parámetros a_1 , a_2 , b_1 , b_2 se muestran en la **Tabla 7** que se determinaron con las ecuaciones 36 y 38. La especie 1 representa al fenol y la especie 2 representa a los solventes.

Tabla 7 Constantes a_1 , a_2 , b_1 y b_2

a1	a2	b1	b2
27443191.7	15426426.9	81.586	100.397
	21496174.2		120.871
	28510604.1		142.014

Una vez que se obtuvieron los valores de los parámetros anteriores se sustituyen en la Ecuación B2 (Anexo B) para obtener el valor de ϕ_1^∞ y con este determinar el valor de Factor de Poynting (F1) utilizando la presión de vapor del fenol y su volumen molar. Al obtener este factor se puede calcular el valor de y_1 (solubilidad de fenol) por medio de la **Ecuación 4**, este valor representa la solubilidad del fenol en cada solvente como se observa en la **Tabla 8**.

Tabla 8 Valores de ϕ , F1 y la solubilidad y_1

Solvente	$\ln \phi$	ϕ	F1	y_1
n-Pentano	0.825	2.282	0.510	0.145
n-Hexano	-0.653	0.52	2.242	0.64
n-Heptano	-0.775	0.46	2.53	0.72

n-Octano	-0.87	0.419	2.784	0.794
n-Nonano	-0.925	0.744	1.566	0.446
n-Decano	-0.957	0.384	3.036	0.865
n-Undecano	-1.08	0.339	3.434	0.88
n-Dodecano	-0.989	0.372	3.134	0.894
n-Tridecano	-1.001	0.367	3.174	0.905
n-Tetradecano	-1.0039	0.3664	3.182	0.907
n-Pentadecano	-1.01024	0.3641	3.202	0.913
n-hexadecano	-1.0106	0.364	3.203	0.914

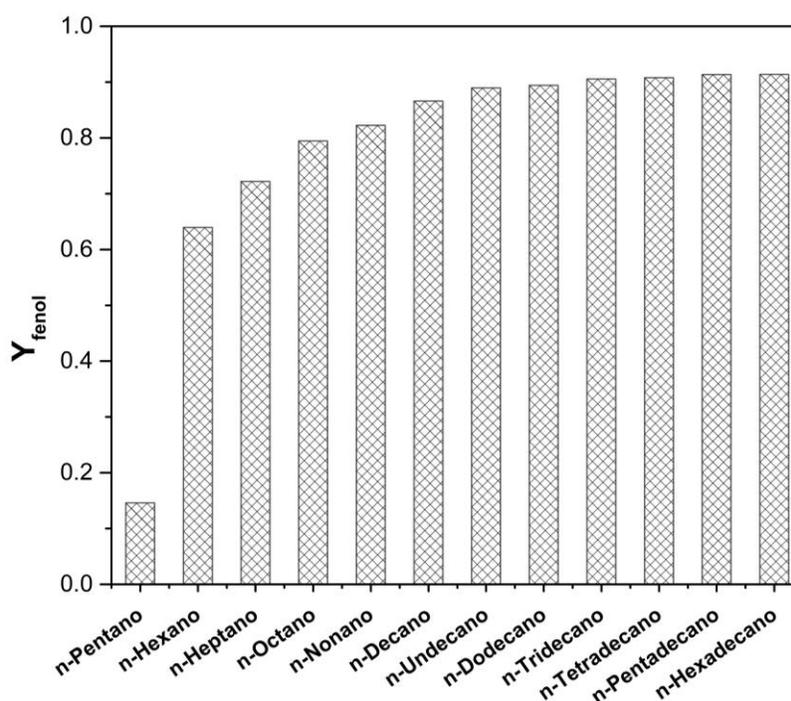


Figura 23 Solubilidad de fenol en diferentes solventes

Los valores de y_1 se muestran en la **Figura 23** donde el eje x representa a cada uno de los solventes (n-pentano a n-hexadecano) y el eje y la solubilidad del fenol en cada uno de ellos a la presión y temperatura de operación (320°C y 5.5MPa). Se observa que la solubilidad incrementa al aumentar el número de carbonos en los solventes. De acuerdo con los resultados obtenidos de la solubilidad de fenol en los diferentes solventes a las condiciones de reacción, se observa que la tendencia es ascendente, cuando la cadena de carbonos aumenta en los solventes. Por lo tanto, se determinó que el solvente que se va a utilizar en las reacciones es el hexadecano debido a que presentó mayor solubilidad del fenol, sin embargo, se observa en la gráfica que

la solubilidad no cambia significativamente a partir del solvente dodecano, por lo cual se podrían tomar otros criterios para elegir el solvente adecuado. Además, el catalizador utilizado puede tener una interacción fuerte con el solvente como lo muestran (He, Zhao, & Lercher, 2014), debido a que puede afectar la actividad (velocidad de reacción). Otro punto importante que se debe considerar son las condiciones de operación (temperatura y presión), que pueden modificar la solubilidad de las sustancias ya sea en estado sólido, líquido o gaseoso (Moysan *et al.*, 1983; Prasomsri *et al.*, 2011). Una vez que se determinó el solvente (hexadecano), se realizaron las pruebas de reacción en el reactor por lotes, con las combinaciones de experimentos obtenidos por el método de superficie de respuesta y se analizaron los resultados tanto teóricos como experimentales.

5.2. Método de Superficie de Respuesta

Para realizar el método de Superficie de Respuesta, se utilizó el programa MINITAB 13. Los resultados que proporciona el programa están relacionados con las combinaciones de experimentos que se presentan en la **Tabla 13**. Estos experimentos se llevaron a cabo en el reactor, obteniendo como respuestas la velocidad de reacción y la selectividad para cada experimento. Las salidas de estas respuestas se incorporaron dentro del programa MINITAB 13 para desarrollar los modelos, obtener los diagramas de superficie, y los coeficientes de correlación del modelo con respecto a los datos experimentales. De acuerdo con la **Tabla 9**, el número total de experimentos fue 13, las variables de respuesta son la selectividad y la actividad en términos de la velocidad de reacción para cada caso. El código 1 representa las condiciones más altas con una presión de 5.5 MPa y temperatura de 360 °C, el código 0 representa la presión de 4 MPa y la temperatura de 320 °C y el código -1 representa las condiciones bajas con una presión de 3 MPa y una temperatura de 280°C. Una vez que se realizaron los experimentos se obtuvieron las variables de respuesta de la velocidad de reacción inicial determinada con los datos experimentales y la selectividad HID/DOD al 10% de conversión de fenol, los cuales se presentan en la **Tabla 10** que se calcularon utilizando las ecuaciones descritas en el **Apéndice E**.

Tabla 9 Resultados del número de experimentos por el RSM utilizando el diseño Box-Behnken

Nº de experimentos	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Carga de Mo (% en peso)
1	1	1	0
2	0	0	0
3	1	-1	0
4	-1	-1	0
5	0	-1	-1
6	-1	0	-1
7	1	0	1
8	-1	0	1
9	-1	1	0
10	0	1	-1
11	1	0	-1
12	0	1	1
13	0	-1	1

Tabla 10 Resultados obtenidos de los experimentos

N° de experimentos	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Carga de Mo (% en peso)	R ₀ (mol _{fenol} /g _{cat} s) x10 ⁻⁸	Selectividad HYD/DDO
1	360	5.5	12	481	0.21
2	320	4	12	14	0.54
3	360	3	12	261	0.3
4	280	3	12	1.1	0.78
5	320	3	10	5	0.62
6	280	4	10	1.5	0.97
7	360	4	15	150	0.43
8	280	4	15	1.8	0.96
9	280	5.5	12	2.3	0.97
10	320	5.5	10	33	0.6
11	360	4	10	198	0.32
12	320	5.5	15	47	0.59
13	320	3	15	26	0.53

Con los resultados obtenidos mediante el diseño de experimentos Box-Behnken mostrados en la **Tabla 10** se obtuvieron los modelos cuadráticos que describen el comportamiento de la velocidad de reacción (R_0) y la selectividad (S). Los modelos se formaron con base en cada uno de los factores involucrados en este caso la temperatura (T), la presión (P) y la carga de Mo (C). En la **Tabla 11** se muestran estos modelos junto con su coeficiente de correlación (R^2) y coeficiente de correlación ajustado (R^2_{adj}). Como se puede observar, los modelos están formados por coeficientes en relación a los factores, en términos lineales, cuadráticos y de interacción que muestran el aporte y contribución de cada factor sobre la variable de respuesta (Marques et al., 2007). Los valores de cada coeficiente corresponden a los factores involucrados y su aportación respecto al valor de la selectividad y velocidad de reacción considerando su orden de magnitud (Lazic', 2004) Estos muestran coeficientes de correlaciones por arriba del 90% y un coeficiente de correlación ajustado del 80% para el caso del modelo de Velocidad de reacción (R_0), para entender mejor estos valores se realizó el análisis de Varianza (ANOVA).

Tabla 11 Modelos cuadráticos para la velocidad de Reacción (R_0) y la selectividad (s)

Modelo	R^2	R^2_{adj}
$R_0 = 0.0742693 - 4.82745 \times 10^{-4}(T) - 0.00656887(P) + 0.00174813(C) + 7.257 \times 10^{-7}(T^2) + 0.000328551(P^2) - 7.01712 \times 10^{-5}(C^2) + 1.26447 \times 10^{-5}(T \cdot P)$	91.9%	84.7%
$S = 8.9364 - 0.0488316(T) + 0.399762(P) + 0.0660578(C) + 6.2155 \times 10^{-5}(T^2) - 0.0357006(P^2) - 1.3846 \times 10^{-4}(C^2) + 2.19231 \times 10^{-4}(T \cdot P)$	97.1%	94.2%

El análisis de varianza (ANOVA) se realizó para obtener la relación de significancia entre los factores y la respuesta en los modelos obtenidos (Lazic', 2004). De acuerdo a varios estudios realizados de superficie de respuesta el valor de P (probabilidad) debe ser menor a 0.05 para que sea significativo (Carolla *et al.*, 2009; Jaramillo *et al.*, 2013; Box & Draper, 2007). Como se observa en las **Tablas 12 y 13** se muestran los valores respectivos del análisis estadístico para evaluar las interacciones del modelo mostrando el valor de F y el valor de P para cada interacción, en el caso de las interacciones el valor de P no fue significativo, por lo que, en el modelo solo se consideró una interacción entre 2 factores (presión y temperatura) debido a que si no se consideraba esta interacción el valor de P se elevaba para todos los casos.

Tabla 12 ANOVA para el modelo de velocidad de Reacción (R_0)

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados (adj)	Cuadrado Medio	Valor-F	Valor -P
Regresión	7	0.000023	0.000023	0.000003	8.16	0.017
Lineal	3	0.000016	0.000017	0.000006	13.78	0.007
Cuadrada	3	0.000006	0.000006	0.000002	4.65	0.066
Interacción	1	0.000002	0.000002	0.000002	4.04	0.101
Error residual	5	0.000002	0.000002	0.000000		
Total	12	0.000025				

Tabla 13 ANOVA para el modelo cuadrático de la selectividad (s)

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados (adj)	Cuadrado Medio	Valor-F	Valor -P
Regresión	6	0.695400	0.695400	0.115900	33.38	0.000
Lineal	3	0.644662	0.629284	0.209761	60.42	0.000
Cuadrada	2	0.048753	0.048753	0.024377	7.02	0.027
Interacción	1	0.001985	0.001985	0.001985	0.57	0.478
Error residual	6	0.020831	0.020831	0.003472		
Total	12	0.716231				

Utilizando los modelos para la velocidad de Reacción (R_0) y para la selectividad (S) en función de la temperatura, presión y carga, se realizó el cálculo de las velocidades para un barrido de cargas entre el 10 y el 15% en función de la temperatura (280-360°C) y presión (3-5.5 MPa) como se muestra en las **Figuras 24** y **26**.

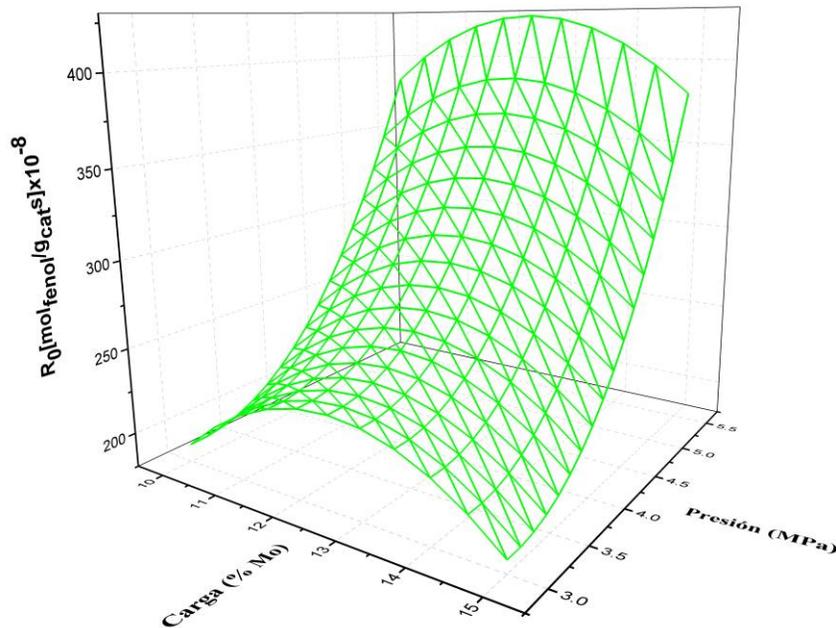


Figura 24 Superficie de respuesta de la velocidad de reacción con respecto a la presión del sistema y a la carga de Mo del catalizador

En la **Figura 24** se muestra el cambio en la velocidad con respecto a la carga del catalizador (%) desde 10% hasta 15% de Mo y con respecto a la presión del sistema de reacción (MPa) desde 3 a 5.5 MPa, a temperatura constante (360°C); se observa que la velocidad de reacción alcanza un máximo para un catalizador con 12% de Mo a una presión de 5.5 MPa. A este porcentaje de Mo en el catalizador, al aumentar la presión la velocidad de reacción aumenta en forma exponencial mostrando la más alta velocidad de reacción a presiones de 5.5MPa.

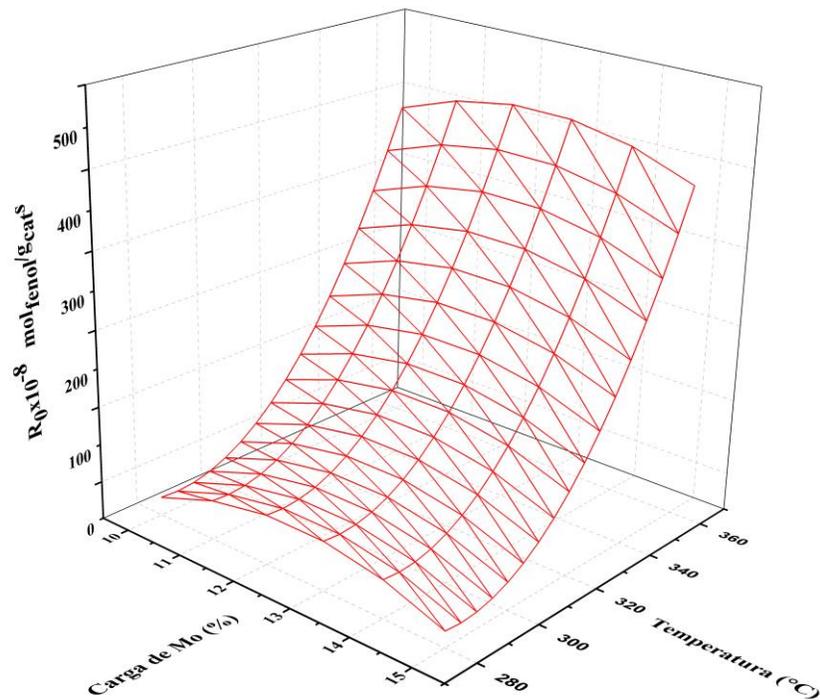


Figura 25 Superficie de respuesta de la velocidad de reacción en función de la temperatura del sistema y la carga de Mo en los catalizadores

La **Figura 25** presenta el cambio de la velocidad de reacción con respecto a la carga de catalizador de 10 a 15% de Mo y con respecto a la temperatura del sistema de 280 a 300°C, manteniendo la presión del sistema constante de 5.5 MPa. Como se observa, al aumentar la temperatura de reacción la velocidad aumenta de forma considerable.

Los resultados de la evaluación de las Superficies de Respuesta muestran el comportamiento de todas las variables. Con respecto a los resultados experimentales el comportamiento de la presión, la temperatura y la carga en el catalizador son similares, sin embargo, como se mencionó en el análisis de ANOVA para el modelo cuadrático de velocidad (R_0) realizado se tiene un coeficiente de correlación ajustado de 84.7% por lo que los valores no ajustan totalmente a los resultados experimentales, sin embargo, nos da un acercamiento de los resultados que no se evaluaron experimentalmente.

Para el caso de la Selectividad HID/DOD (s) se realizó la variación de ésta con respecto a la carga del catalizador (%) y la temperatura (°C), manteniendo la presión constante de 5.5 MPa como se muestra en la **Figura 26**.

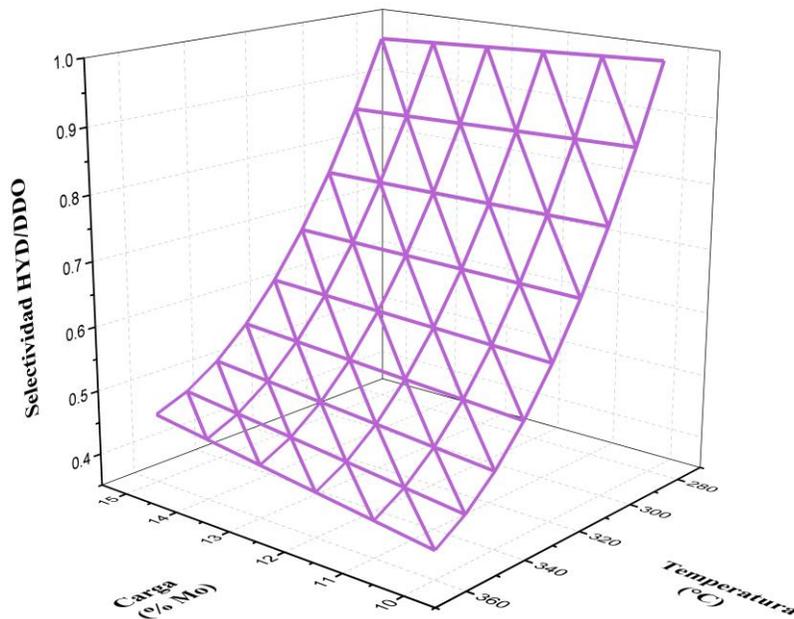


Figura 26 Superficie de respuesta de la selectividad HID/DDO en función de la carga de Mo y la Temperatura del sistema

La selectividad tiene un cambio notable al aumentar la temperatura del sistema, en el caso de los catalizadores con cargas de 10% de Mo, la selectividad HID/DOD disminuye desde 0.98 hasta 0.4 cuando se incrementa la temperatura de 280 a 360°C, y de manera muy similar para cargas mayores. Es decir, que al aumentar la temperatura se favorece la producción de benceno que es el producto generado por la ruta de desoxigenación directa DOD, lo cual se relaciona con el valor de la energía de activación para esta ruta de reacción. En cuanto a la carga del catalizador, la selectividad no cambia significativamente a una misma temperatura, sin embargo, los valores más bajos se encuentran entre 10 y 12% de carga. En el caso de la selectividad que se obtiene por el método de superficie de respuestas, lo que se obtiene a nivel de interpolación son valores de confianza debido a que el coeficiente de correlación ajustado fue de 94.2%, sin embargo se podría realizar otro tipo de diseño por ejemplo (Diseño de Compuesto Central) para obtener un mejor ajuste de los resultados (Khuri & Mukhopadhyay, 2010).

En este caso al analizar los resultados de los modelos de Superficie podemos obtener el valor óptimo en las condiciones de operación y la carga de Mo óptima, los puntos que proporcionan mejor actividad y selectividad son: Temperatura = 360 °C, Presión= 5.5 MPa y Carga= 12.5%.

5.3. Efecto de la carga de Mo en reacciones HDO de fenol

Para evaluar el efecto de la carga del molibdeno en los catalizadores CoMoS/AT2 con variación de la carga de Mo del 10, 12 y 15% en peso, manteniendo una relación de $\frac{Co}{(Co+Mo)}=0.2$, se utilizaron los resultados experimentales. Para analizar este efecto, la presión y temperatura tienen que ser constantes, en este caso, los experimentos realizados con las tres cargas se realizaron a presión de 5.5 MPa y temperatura de 320°C, los resultados de la velocidad de reacción inicial se muestran en la **Figura 27**.

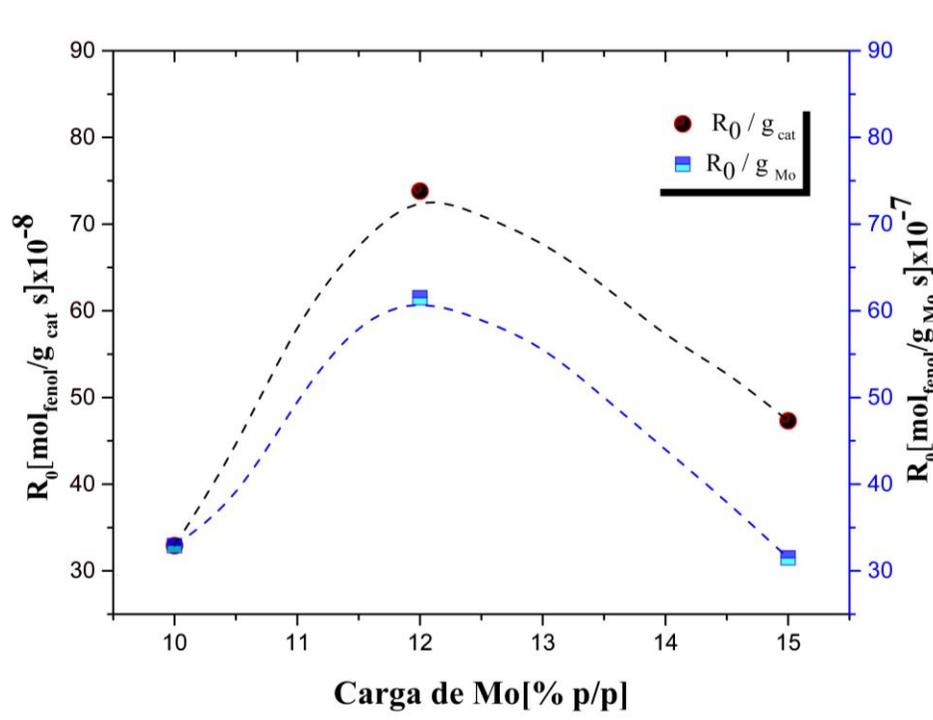


Figura 27 Velocidad de reacción inicial de fenol con cargas de 10, 12 y 15% de Mo en CoMoS/AT2

En la **Figura 27** se presentan las velocidades de reacción para cada experimento utilizando cada uno de los catalizadores, se determinó la velocidad de reacción inicial del fenol de dos formas, con respecto a la masa del catalizador $R_0 \times 10^{-7} [\text{mol}_{\text{fenol}}(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})^{-1}]$ y con respecto a la masa de Mo utilizado $R_0 \times 10^{-7} [\text{mol}_{\text{fenol}}(\text{g}_{\text{Mo}} \cdot \text{s})^{-1}]$, donde se observa que en ambos casos la velocidad de reacción del catalizador CoMoS/AT2 con 12% de Mo es mayor que para los catalizadores con 10 y 15% de Mo.

Con respecto a la velocidad de reacción por gramo de catalizador, el catalizador con 12% de molibdeno es 55% mayor que el catalizador con 10% de Mo y 30% mayor que el catalizador con 15% de Mo. Con respecto

a la velocidad intrínseca (masa de Mo) el catalizador con 12% de Mo es alrededor de 50% mayor que para los catalizadores tanto con 10% como con 15% de Mo. Esto significa que alrededor de esta carga se encuentra el óptimo valor de la carga de Mo, que proporciona mayor actividad en menor tiempo de reacción. Es importante mencionar que las propiedades estructurales del material son importantes en la actividad del mismo, por lo tanto, la carga del Mo en el catalizador provoca cambios con respecto a las especies de superficie de óxido de Mo que promueven la fase activa (Thielemann *et al.*, 2011).

De acuerdo con la literatura (Massoth *et al.*, 2006), en la reacción de hidrodeshidrogenación de fenol se tienen dos rutas; la deshidrogenación directa (DOD) o también llamada hidrogenólisis que da como producto el benceno, y la ruta de hidrogenación (HID) que da como productos ciclohexano y ciclohexeno. En la **Figura 28** se muestra el rendimiento de los productos en función de la conversión de fenol, para las reacciones de hidrodeshidrogenación de fenol utilizando los catalizadores de CoMoS/AT2, con cargas de 10, 12 y 15 % de Molibdeno.

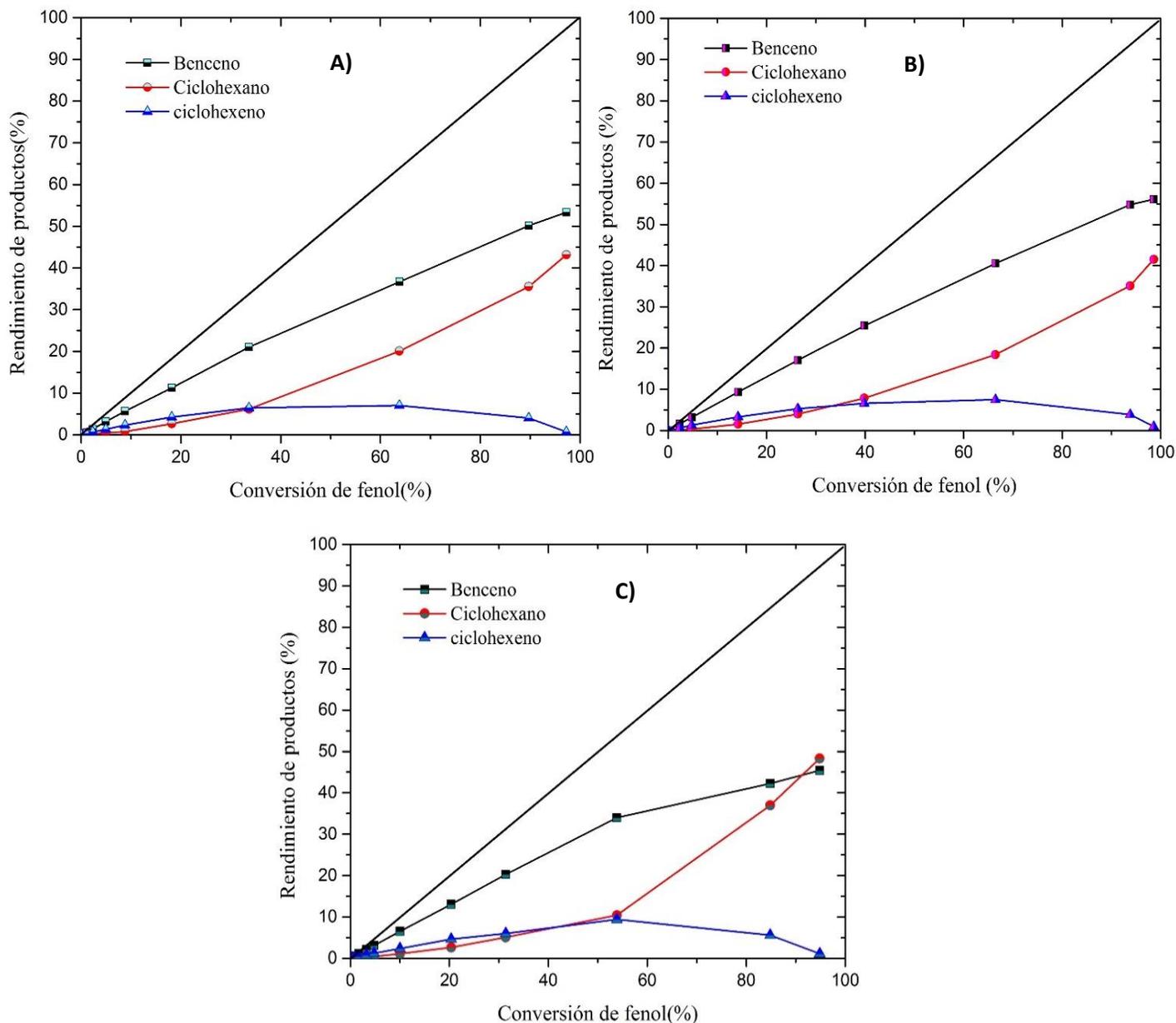


Figura 28 Rendimiento de productos de reacción de HDO de fenol para CoMo/AT2 con diferentes contenidos de Mo A) 10%, B) 12% y C) 15% de Mo p/p y Co/(Co+Mo) =0.2

Para estas reacciones se observa que se obtiene mayor producción de benceno y ciclohexano y una baja producción de ciclohexeno. Para la **Figura 28 A**, donde se evalúa el catalizador con 10% de Mo, a bajas conversiones se tiene mayor producción de benceno, y se obtiene una cantidad mayor de ciclohexeno que de ciclohexano. Sin embargo, a partir de 34% de conversión de fenol, incrementa la producción de ciclohexano llegando a alrededor del 44% de rendimiento. En la **Figura 28 B**, que corresponde al catalizador con 12% de

Mo, se observa un comportamiento similar al caso **A**; no obstante, el rendimiento de productos es mayor en el caso **B**, llegando al 56% a una conversión de fenol de 100%. Finalmente, para la **Figura 28 C**, que representa al catalizador con 15% de Mo, a bajas conversiones la producción de benceno es mayor que la de ciclohexano y ciclohexeno, la producción de ciclohexano es ligeramente menor que la de ciclohexeno, pero alrededor del 40% de conversión la producción de ciclohexano comienza a aumentar hasta llegar alrededor de 50% de rendimiento, alcanzando y pasando la producción de benceno por 5%, alrededor del 90% de conversión del fenol.

El efecto sobre la selectividad de la carga de Molibdeno en los catalizadores con 10, 12 y 15% a las mismas condiciones de presión (5.5 MPa) y temperatura (320°C) se observa en la **Figura 29**.

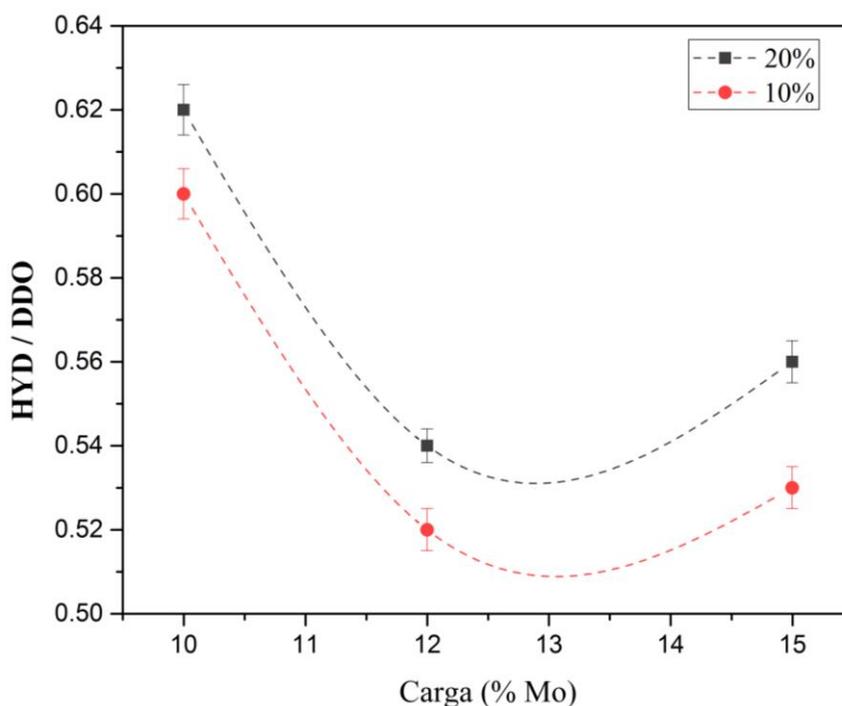


Figura 29 Selectividad en función de la carga de Mo en 10, 12 y 15% p/p para conversiones de fenol del 10 y 20%

La selectividad hacia la ruta de hidrogenación (HID/DOD) es función de la carga de molibdeno tanto al 10% como al 20% de conversión: se puede ver un comportamiento similar en ambos casos. Sin embargo, en la carga de 15% de Mo, a 20% de conversión la selectividad aumenta, debido a que la producción de benceno disminuye, pero la formación de ciclohexano aumenta, esto significa que a 15 % de Mo, la selectividad cambia hacia la ruta de HID. En los tres casos de estudio, los valores de la selectividad se encuentran en un rango de 0.5-0.65. En la carga con 12 % de Mo, se tiene un menor valor de selectividad de 0.52 y 0.54 para 10% y 20% respectivamente. El catalizador con 12% de Mo, además de proporcionar mayor actividad como

se muestra en la **Figura 29**, también proporciona mayor selectividad hacia la ruta de DOD, debido a que el valor de la selectividad es bajo. Esto se debe principalmente a la formación de especies oxo-metálicas que dan paso a la fase activa del catalizador. Se ha demostrado que las fases MoS_2 y CoMoS_2 tienen un efecto favorable hacia la ruta de DOD (desoxigenación directa) sobre todo el promotor Co que tiene un rol importante en la producción selectiva de la HDO de fenol (Yoosuk *et al.*, 2012).

5.4. Análisis de Contribución de la HDO de fenol

Con el propósito de analizar el efecto de cada uno de los pasos globales de reacción se realizó el análisis de contribución por medio del factor de contribución (**Ecuación 9**, ver pág. 25). El análisis se basa principalmente en obtener una relación de la tasa de reacción de cada producto y las tasas de reacción totales. El esquema general de la reacción se muestra en la **Figura 30**. Se obtuvieron las velocidades (tasas) de reacción para la cada ruta de reacción DOD (R_1) y HID (R_2+R_3), así como la relación entre las velocidades de reacción HID/DOD, y se determinaron los factores de contribución para cada uno de los catalizadores con 10, 12 y 15% de Mo a 320°C y 5.5 MPa, como se muestra en la **Tabla 14**. Los resultados muestran que la velocidad de reacción del benceno (DOD) es mayor en todos los casos, sin embargo, para la carga de 12% de Mo, este valor es 2.6 veces mayor que para el catalizador con 10% de Mo y 1.6 veces mayor que el catalizador con 15% de Mo. En cuanto a la relación R_{HYD}/R_{DDO} , se observa que para los catalizadores con 12% y 15% el valor es muy similar 0.51 y 0.5 respectivamente, por lo que la velocidad de reacción en ambas rutas mantiene la misma tendencia prácticamente la ruta de DOD es 2 veces mayor que la ruta de HID; con respecto al catalizador de 10% de Mo, la velocidad de reacción para la ruta de DOD es 1.3 veces mayor que la ruta de HID por este motivo el valor de esta relación es mayor (0.77).

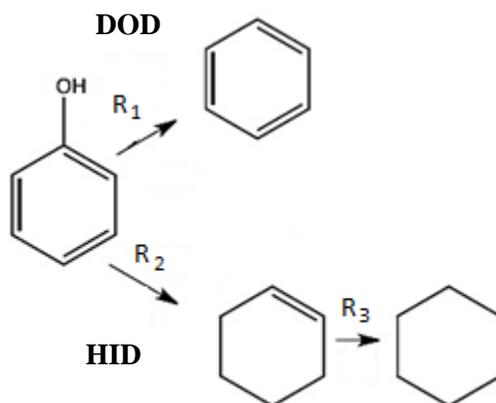


Figura 30 Esquema de Reacción Global de Fenol

El valor de los factores de contribución muestra que para la reacción R_1 ($\phi_{fenol-DDO}$), que representa la producción de benceno, se muestran valores muy similares para los catalizadores de 12% y 15% de Mo con

valores de 66 y 67, respectivamente. Para el catalizador con 10% este valor es menor por lo que se favorecen ambas rutas. Para el caso de la formación de ciclohexano ($\varphi_{c.hexeno-c.hexano}$) se observa que tiene una contribución mayor sobre todo en el catalizador de 12 %. No obstante, para los catalizadores con 10 y 15% también son relativamente altas las contribuciones de ciclohexano comparados con la producción de ciclohexeno ($\varphi_{fenol-c.hexeno}$). Esto significa que en la ruta de hidrogenación (HID), la mayor parte del ciclohexeno que se formó se hidrogenó para formar ciclohexano, por esto se muestra una contribución mayor para este producto. Este análisis proporciona información de la selectividad que provoca el cambio en la carga de Mo en los catalizadores.

Tabla 14 Factores de contribución para los productos de HDO de fenol en catalizadores CoMo/AT2 con 10, 12 y 15% de Mo

Catalizador (% de Mo)	10	12	15
$R_{DOD}[\text{mol}_{\text{fenol}}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}] \times 10^{-8}$	19±2	50±3	32±3
$R_{HID}[\text{mol}_{\text{fenol}}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}] \times 10^{-8}$	14±1	26±3	16±1
R_{HID}/R_{DOD}	0.77	0.51	0.5
$\varphi_{fenol-DOD}(\%)$	56	66	67
$\varphi_{fenol-HID}(\%)$	44	34	33
$\varphi_{fenol-c.hexeno}(\%)$	47	20	31
$\varphi_{c.hexeno-c.hexano}(\%)$	53	80	69

5.5. Efecto de las condiciones de operación en las reacciones de HDO de fenol

5.5.1. Efecto de la Temperatura sobre la HDO de fenol

Para obtener el efecto de las condiciones de operación con respecto a la actividad y selectividad de los catalizadores se utilizaron los resultados de los experimentos variando la presión (3,4 y 5.5 MPa) y la temperatura (280, 320 y 360 °C). Los resultados obtenidos se muestran a continuación. En la **Tabla 15** se muestra el efecto de la temperatura respecto a la velocidad de reacción inicial, en este caso se mantuvo constante la carga de Mo en el catalizador de 12% y la presión en 5.5 MPa; como se esperaba, se puede observar que el aumento en la temperatura provoca el aumento de la velocidad de reacción. La velocidad inicial por gramo de catalizador aumenta 91% de 280°C a 320°C y 84% de 320°C a 360°C. Como se observa la velocidad de reacción aumenta de manera considerable, tanto con respecto a la masa de catalizador como a la masa de Mo. Para tener mayor información respecto al efecto de la temperatura en las reacciones de HDO, se obtuvieron los rendimientos de los productos principales (benceno, ciclohexano, ciclohexeno) con respecto a la conversión de fenol, como se observa en la **Figura 32**.

Tabla 15 Efecto de la temperatura en la velocidad de Reacción a 5.5 MPa y catalizador con 12% de Mo

Temperatura (°C)	R_0 [mol _{fenol} /g _{cat} s] x10 ⁻⁸	R_0 [mol _{fenol} /g _{Mo} s] x10 ⁻⁷
280	2.3±1	1.91±1
320	73.8±4	61.5 ±4
360	481±6	400.7±6

La **Figura 31** muestra el rendimiento de productos respecto a la conversión de fenol considerando un mismo tiempo de reacción (300 min) para todos los experimentos. Se puede observar que a la temperatura de 280°C (**Figura 31 A**), la conversión final de fenol es de aproximadamente 12.5 %. La producción de benceno es muy cercana a la producción de ciclohexeno, y se tiene muy baja producción de ciclohexano, en este caso se sigue favoreciendo la ruta de hidrogenólisis o deshidrogenación directa (DOD), que aparentemente tiene temperaturas de activación del mismo orden de magnitud que la temperatura de reacción.

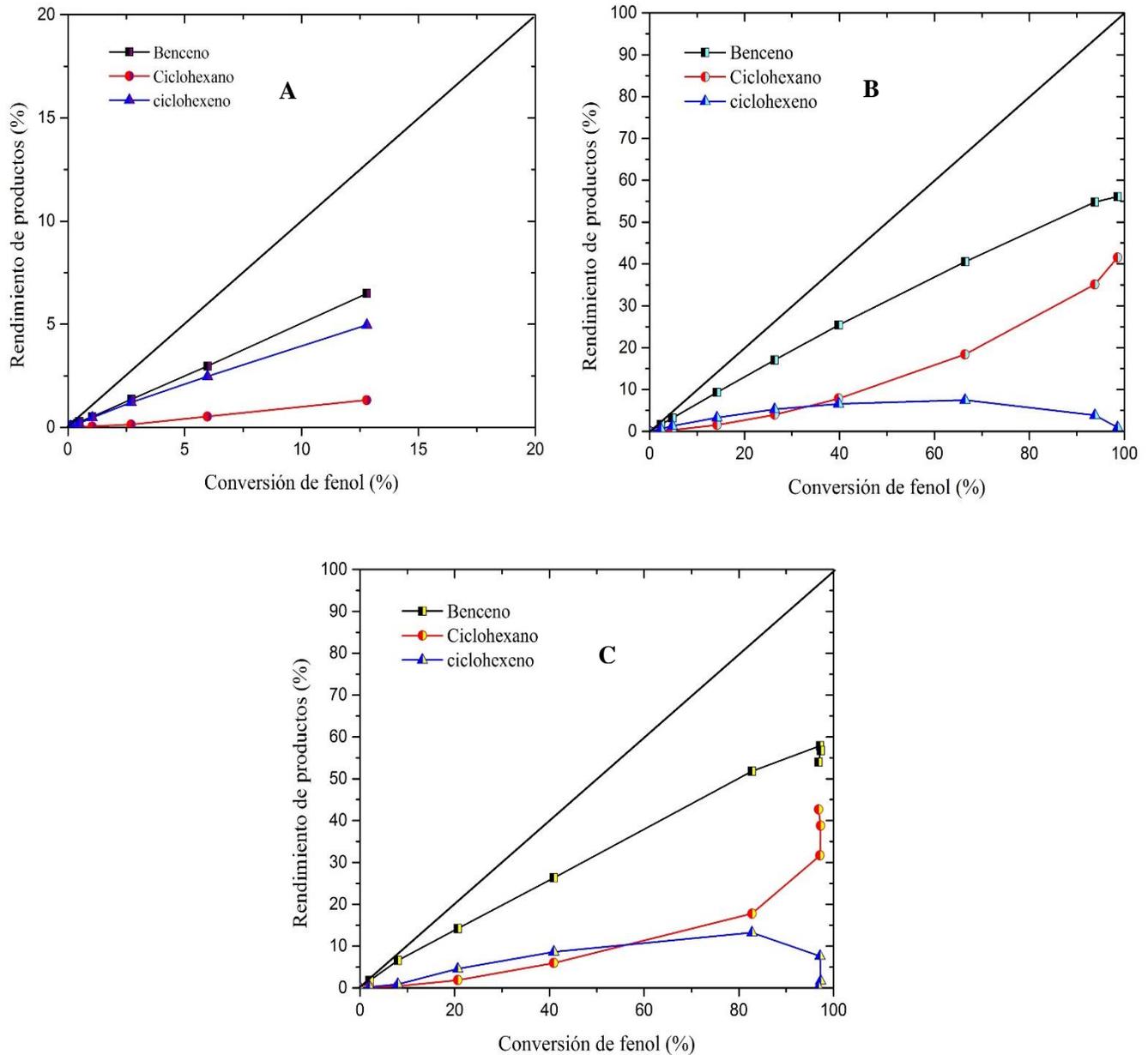


Figura 31 Rendimiento de productos en función de la conversión de fenol para la temperatura de a) 280, b)320 y c)360°C a 5.5 MPa utilizando un catalizador calcinado de CoMo/AT2 con 12% de Mo

Por otra parte, al aumentar la temperatura a 320°C (**Figura 31 B**), se observa que el fenol alcanza el 98% de conversión; con respecto al rendimiento de productos se observa que a bajas conversiones se tiene como producto principal el benceno, y a medida que aumenta la conversión la producción de ciclohexano aumenta llegando hasta 40%; sin embargo, no supera la producción de benceno por lo que la selectividad sigue favoreciendo a la ruta de DOD. Por último, en la figura que muestra el rendimiento como una función de la conversión para la temperatura de 360° C (**Figura 31 C**) se observa que la conversión de fenol llega al 98%

en menor tiempo con respecto a los experimentos a bajas temperaturas de reacción, por lo que la reacción se favorece a esta temperatura; en cuanto al rendimiento de productos, se observa que a bajas conversiones la producción de ciclohexeno es mayor que la producción de ciclohexano, a medida que aumenta la conversión la producción de ciclohexano es mayor que la de ciclohexeno, la producción de benceno es mayor desde 5 a 98% de conversión llegando alrededor del 60% de rendimiento. Como se observó en los resultados anteriores, el aumento de la temperatura no sólo proporciona una velocidad de reacción mayor, si no que al mismo tiempo se favorece la producción de los productos deseados obteniendo mayores rendimientos y mayor conversión del reactivo (Iino *et al.*, 2014).

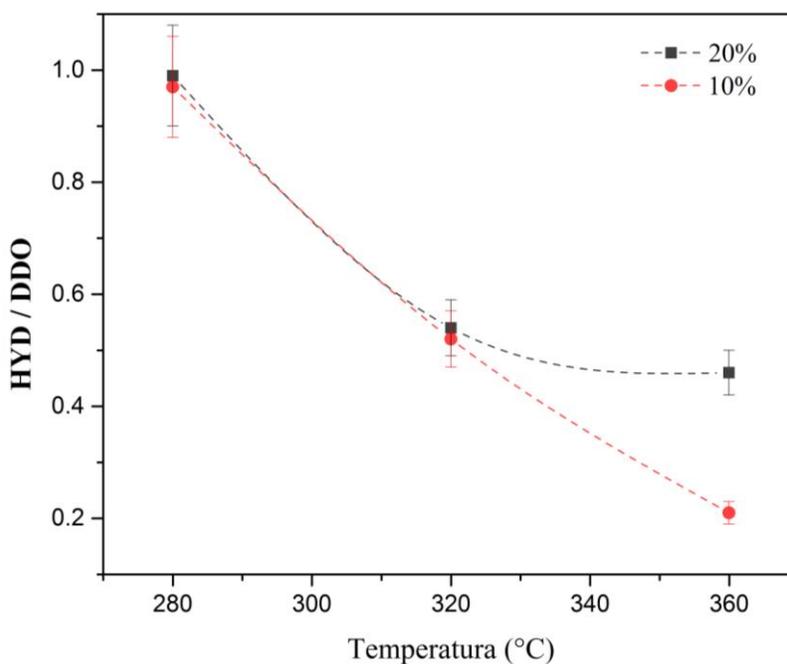


Figura 32 Selectividad del catalizador CoMo/AT2 con 12% de Mo respecto a la Temperatura de Reacción al 10 y 20 % de conversión de fenol

En cuanto a la selectividad, se observa en la **Figura 32** que al aumentar la temperatura la relación HID/DOD disminuye. La ruta de DDO se favorece (mayor producción de benceno), a comparación de la selectividad con respecto a la carga (ver **Figura 29**) el incremento de la temperatura causa mayor impacto en la selectividad, debido a que el valor de HID/DOD tiene un cambio considerable en un rango de 0.2 a 1, es decir, hay mayor formación de productos de la ruta DOD. Esta Figura muestra que al 10 y 20% de conversión del fenol a la temperatura de reacción de 280°C la selectividad a qué es muy cercana al 1 (0.98, 0.96), es

decir, que la producción de benceno es proporcional a la suma de la producción de ciclohexano y ciclohexeno. Al aumentar la temperatura a 320°C, se obtuvieron selectividades alrededor de 0.5 por lo que la producción de benceno es dos veces mayor que la producción de ciclohexano y ciclohexeno. Por último, al utilizar una temperatura de 360°C se tiene un cambio significativo en la selectividad al 10 y 20 % de conversión de fenol, al 10% se tiene una selectividad aproximadamente de 0.2, que significa que la producción de benceno es cinco veces mayor que la de ciclohexano y ciclohexeno, y al aumentar la conversión de fenol al 20%, la ruta de hidrogenación (HID) aumenta y la selectividad cambia alrededor de 0.45. La temperatura es una variable muy importante en el proceso de HDO debido a los efectos que provoca tanto en la actividad como en la selectividad, se tiene primordial interés en obtener velocidades de reacción altas y selectividades favorables (Echeandia *et al.*, 2010; Shu *et al.*, 2019; Yoosuk *et al.*, 2012).

5.5.2. Energía de activación aparente para los productos de HDO de fenol

Para determinar las energías de activación se consideró la ruta de reacción global que se muestra en la **Figura 31**. Para determinar este parámetro se utilizaron los resultados a presión de 5.5 MPa y el catalizador con 12% de Mo. En la **Tabla 16** se presentan las constantes de velocidad de reacción aparentes para cada producto con respecto a la temperatura de 280, 320 y 360°C, con estos valores se obtuvieron las energías de activación aparentes utilizando la **Ecuación 11** (ver pág. 26) que es una descomposición de la ecuación de Arrhenius para encontrar la pendiente y ordenada al origen de una línea recta que se utilizan posteriormente para calcular el factor pre-exponencial y la energía de activación. Como se observa, las constantes de velocidad aumentan al incrementar la temperatura y esto produce que la velocidad de reacción aumente, como se mostró en los resultados anteriores. En el caso de la energía de activación aparente para los productos se observa que se obtuvo un menor valor (42 Kcal/mol) para el benceno, esto significa que la energía requerida para llevar a cabo este paso de reacción (ruta de desoxigenación directa DOD) es menor, por lo tanto, comprueba el efecto favorable hacia la ruta de DOD a bajas temperaturas. Para el caso de ciclohexeno y ciclohexano (compuestos pertenecientes a la ruta de hidrogenación HID) la energía de activación aparente es 48 Kcal/mol para el ciclohexano 50 Kcal/mol que son valores comparables con los obtenidos por Zhao *et al.*, (2012). Al tener energías de activación similares, la energía que es suficiente para formar ciclohexeno se puede transformar sin mayor energía al ciclohexano (Chao *et al.*, 2014).

Tabla 16 Energías de Activación aparentes de los productos de HDO de Fenol

Temperatura (°C)	Benceno $k_1(x10^{-8})/s$	Ciclohexeno $k_2(x10^{-8})/s$	Ciclohexano $k_3(x10^{-8})/s$
280	1.9±0.16	0.27±0.064	0.55±0.095
320	41±0.5	4.4±0.4	17±0.9
360	230±1.8	66±1.9	170±1.6
Ea(Kcal/mol)	42±0.5	48±0.5	50±0.5

5.5.3. Efecto de la Presión sobre la HDO de fenol

Para evaluar el efecto de la presión sobre las reacciones de hidroxigenación se realizaron diferentes reacciones utilizando los catalizadores con 10 y 15% de Mo, manteniendo la temperatura constante de 320°C y variando la presión de 3 a 5.5 MPa. La **Tabla 17** muestra el cambio en la velocidad de reacción al aumentar la presión del sistema. Se observa que, al incrementar la presión, la velocidad de reacción aumenta siendo sensible a la carga de Mo en el catalizador. En este caso el catalizador con 15 % de Mo presenta mayor actividad que el catalizador con 10% de Mo tanto a 3MPa como a 5.5 MPa. Para el catalizador con 10% de Mo la velocidad aumenta 85% cuando la presión pasa de 3 MPa a 5.5 MPa y en el caso del catalizador con 15% de Mo la velocidad aumenta 44%. Por lo tanto, la presión del sistema provoca un aumento significativo en la velocidad de reacción, esto se debe principalmente al incremento de la conversión del reactivo, por una parte, se debe al incremento en la solubilidad de H₂ en el solvente, por el efecto que provoca la presión al gas de reacción (He *et al.*, 2014) y por otra parte, al papel de catalizador a estas condiciones. Para hacer el análisis de la selectividad con respecto a la presión del sistema se evaluó la selectividad como la relación entre las rutas de HID/DOD al 10 y 20 % de conversión de fenol para obtener el efecto de esta variable de operación.

Tabla 17 Efecto de la Presión en la velocidad de Reacción para catalizadores CoMo/AT2 con 10 y 15% de Mo y en la selectividad al 10 y 20% de conversión de fenol

Presión (MPa)	10% Mo	15% Mo	Selectividad (Conversión)	
	R ₀ [mol _{fenol} /g _{cat} s] x 10 ⁻⁸		10%	20%
3	5±1	26±4	0.63	0.53
5.5	33±3	47±4	0.53	0.56

Como se observa en la **Tabla 17** en las últimas dos columnas se muestra la selectividad, el cambio en la presión del sistema modifica la selectividad en menor proporción con respecto a la temperatura; sin embargo, se puede observar que a bajas presiones se tiene menor producción de la ruta DOD a conversiones bajas (10%) y se tiene mayor producción de la ruta HID a presiones altas. En este caso, a diferentes conversiones de fenol (10% y 20%) no se tiene un cambio tan significativo en la selectividad. Para tener un mejor análisis de estos resultados, en la **Figura 33** se presenta el rendimiento de productos al 10% de conversión de fenol manteniendo la temperatura constante a 320°C, tanto para el catalizador con 10% de Mo como para el catalizador con 15% de Mo.

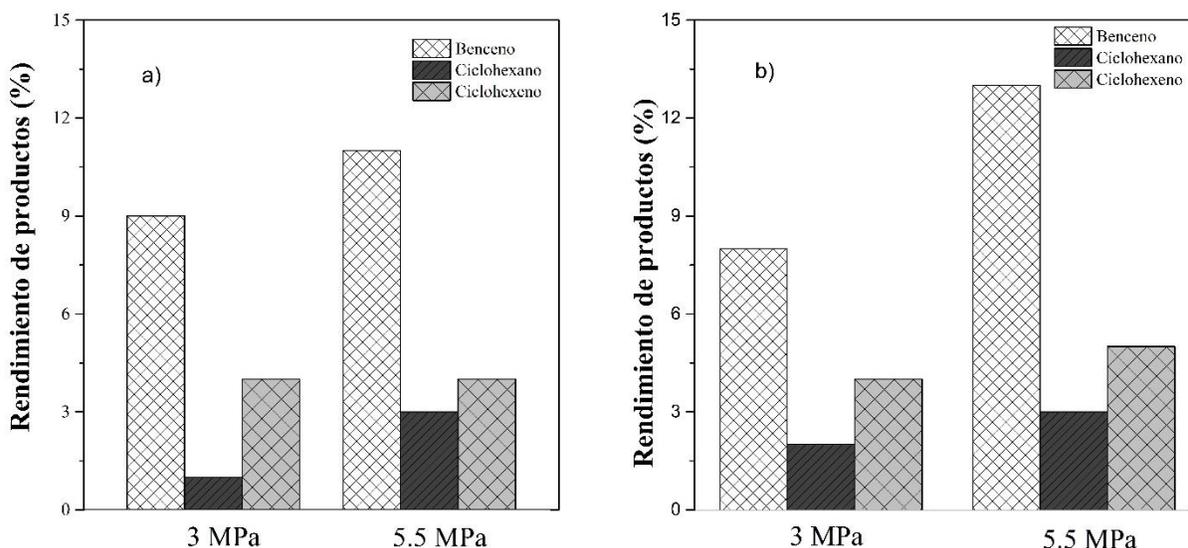


Figura 33 Rendimiento de productos de la HDO en función de la presión para catalizadores CoMo/AT2 a) 10% b) 15 % de Mo

Como se observa en la **Figura 33**, el rendimiento de productos aumenta al incrementar la presión del sistema de 3 MPa a 5.5 MPa, tanto en el catalizador con 10 % de Mo como en el catalizador con 15% de Mo. Para el caso del catalizador con 10% de Mo la producción de benceno aumenta 18%, la producción de ciclohexano 66% y la producción de ciclohexeno no aumenta significativamente. Para el catalizador con 15% de Mo, la producción de benceno incrementa 40%, la producción de ciclohexano 33% y la producción de ciclohexeno aumenta 20%. La presión del influye en el rendimiento de los productos, sin embargo, la carga del catalizador también juega un papel muy importante. Con los resultados expuestos anteriormente, podemos concluir que las condiciones de operación del sistema provocan un efecto en la velocidad de reacción y selectividades durante la HDO de fenol (Gutierrez *et al.*, 2017). Por otra parte, el catalizador es una parte esencial del sistema de operación, debido a que se puede incrementar el rendimiento, actividad y selectividad, sin aumentar aún más los costos por los gastos energéticos (Ahmad, Nordin, & Azizan, 2010).

CAPITULO VI

6. Discusión general

Con base en los resultados del efecto de la carga de molibdeno, se obtuvo que la carga con 12% de Mo presentó un mejor desempeño en la velocidad inicial de reacción y en la selectividad hacia la ruta de DOD, debido a la relación de especies que se forman en la superficie del catalizador. En el caso de análisis por TPR para los catalizadores en estado óxido, se realizó una correlación entre las especies tetraédricas y octaédricas con base en los resultados de la **Tabla 4** (ver pág. 44).

En la **Figura 34**, se muestra que la velocidad de reacción aumenta al disminuir la relación entre las especies octaédricas y tetraédricas para los catalizadores CoMo/AT2, como se puede observar el catalizador con 12% de Mo presenta el menor valor (0.48) en esta relación y proporciona la velocidad de reacción más alta ($\approx 73 \times 10^{-8}$ [mol/gcat s]) comparada con el catalizador de 10 y 15% de Mo. Esto significa, que la carga de Mo óptima se encuentra alrededor del 12% de Mo.

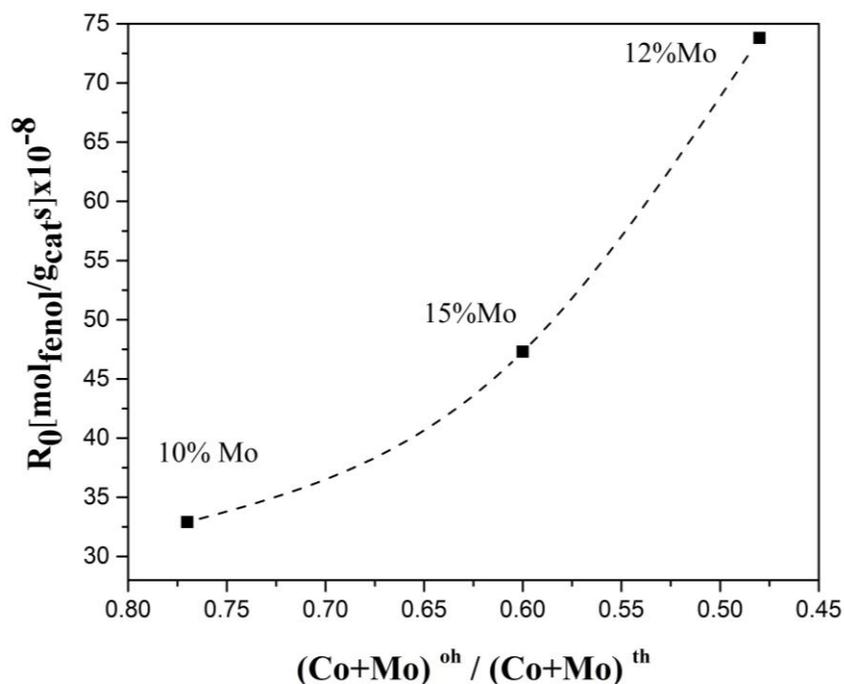


Figura 34 Correlación entre especies octaédricas, tetraédricas y la velocidad de reacción inicial para catalizadores calcinados de CoMo/AT2 con 10,12 y 15% de Mo

Cabe mencionar, que los catalizadores se encuentran en estado sulfuro cuando se llevan a cabo las reacciones, sin embargo, estas caracterizaciones del material en estado óxido nos permite entender el comportamiento y función de cada elemento del catalizador: el soporte, la fase activa y el promotor del mismo.

Con relación a las caracterizaciones por Espectroscopia Raman, éstas permitieron elucidar las especies formadas en la superficie de catalizador con y sin promoción de Co, así como, los modos de estiramiento vibracionales de los enlaces de Mo con los átomos de oxígeno (Mo=O) y (Mo-O-M). Además, se obtuvo una relación de las especies formadas en la superficie del catalizador de heptamolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) y octamolibdatos ($\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) con trióxido de molibdeno (MoO_3) que determinaron que en la formación de especies de heptamolibdatos con carga de 12 % se tiene una relación de 0.22 que se mantiene cercana al de 10% pero que al aumentar a 15% se eleva a (1.57) con respecto a las especies de octamolibdatos un valor de (0.25) menor que en el caso del catalizador con 10 y 15 % de Mo. Para la especie de octamolibdato, esta relación aumenta al incrementar la cantidad de Mo. Por lo tanto, la carga de Mo favorece el incremento en la formación de especies que promueven la fase activa del catalizador; sin embargo, si esta carga de Mo incrementa hasta cierto valor se puede tener un efecto desfavorable debido a que puede dar lugar a la aglomeración de partículas que evitan el incremento en la actividad del catalizador. A cargas iguales o mayores de 15% de Mo, el Co no promueve las laminillas de la fase CoMoS provocando una disminución en la actividad y la selectividad hacia la ruta DOD. Para tener un mejor entendimiento de este efecto, se propuso una representación esquemática del catalizador en estado óxido (Mo/AT2) cuando aumenta la cantidad de Mo en 10, 12 y 15% de Mo basado en diferentes estudios realizados sobre las especies que se forman en el catalizador (Gajardo *et al.*, 1980; Weber, 1995; Khatib, 2007; Esquivel, 2013).

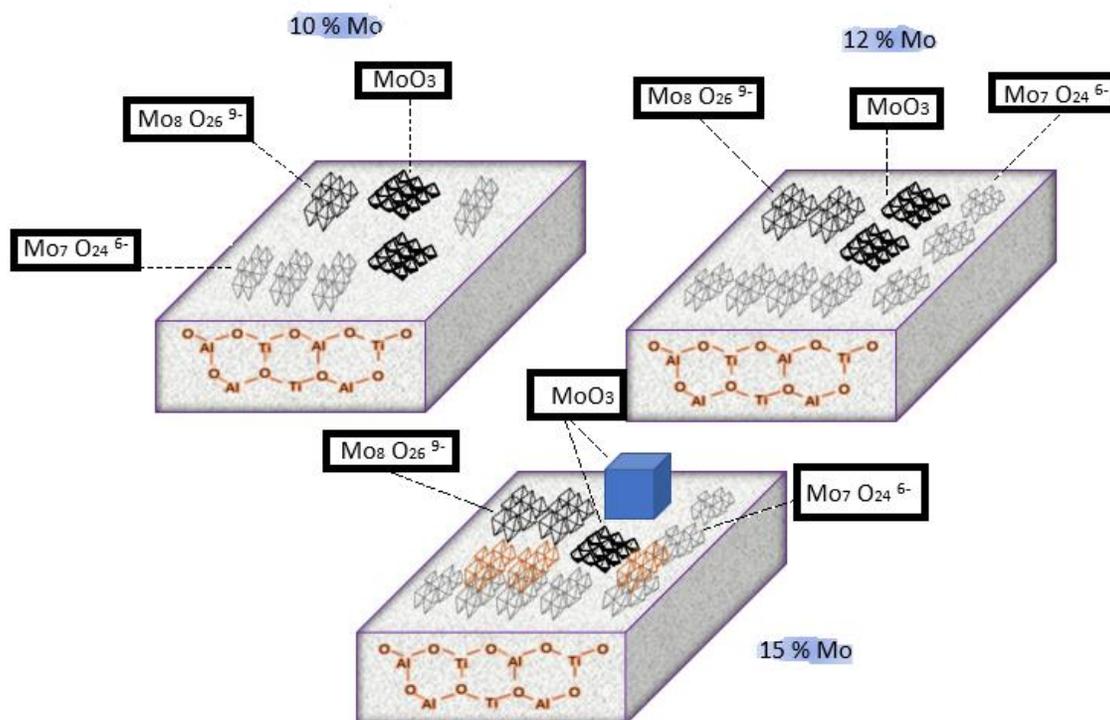


Figura 35 Representación esquemática propuesta del catalizador Mo/AT2 con 10, 12 y 15% de Mo

Como se puede observar en el esquema de la **Figura 35**, las especies que se forman en el catalizador cambian en cantidad cuando se aumenta la carga del Mo. Este esquema se realizó con base en los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización, sobre todo en el caso de espectroscopia Raman, debido a que esta técnica nos proporciona información específica de las especies formadas. En el caso del catalizador con 15% de Mo, no solo aumenta la cantidad de especies tanto de heptamolibdatos como octamolibdatos, sino que también se forman a lo que diferentes autores llaman agregados tridimensionales u óxidos metálicos másicos, donde la cantidad de óxido metálico que se puede depositar en un determinado soporte no debe superar el contenido de monocapa para evitar formar este tipo de óxidos en el catalizador. Cuando se impregna el Co en el catalizador, no se modifican las estructuras de los óxidos de Mo, al contrario, se favorece la formación de especies poliméricas que son las responsables de la actividad en el catalizador. En el caso del material óxido se puede representar como se observa en la **Figura 36**. Se puede observar que hay un aumento favorable hacia la formación de especies de heptamolibdatos que son responsables de la actividad en la HDO de fenol, en este caso solo se muestra para el catalizador con 12%, debido a los resultados obtenidos de las reacciones, en donde el catalizador con 12% de Mo, tiene mayor actividad con respecto al de 10% y 15% de Mo.

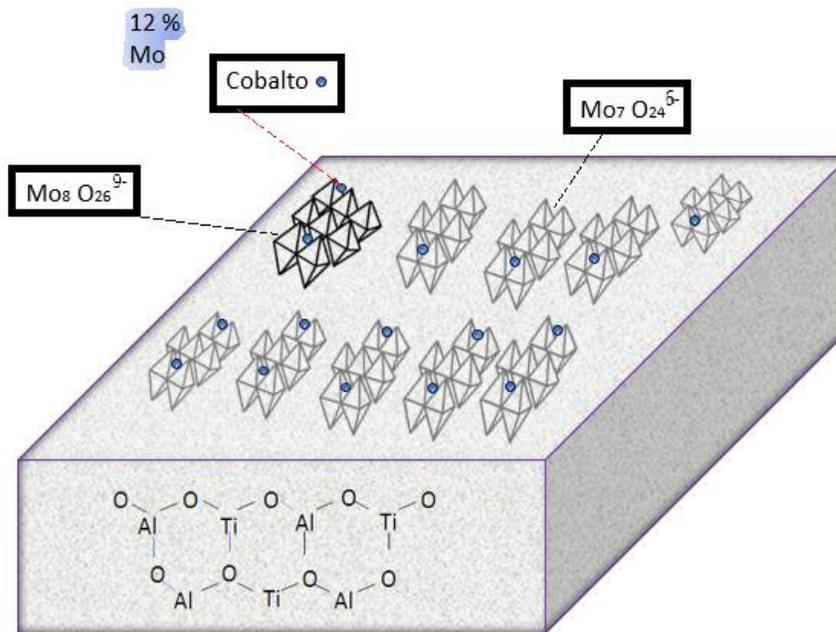


Figura 36 Representación esquemática propuesta del catalizador óxido CoMo/AT2 con 12% de Mo

En cuanto a los resultados obtenidos en el efecto de las condiciones de operación en la velocidad de reacción, actividad y selectividad, se observó que, al elevar la temperatura, la velocidad de reacción inicial aumenta de forma exponencial, debido al efecto de la dependencia de la temperatura en la constante de velocidad que se representa por medio de la ecuación de Arrhenius. Las energías de activación aparentes obtenidas para cada paso de la reacción global de fenol mostraron que para la formación de benceno se requiere menor energía que para formar ciclohexano y ciclohexeno. Por otra parte, el aumento de la presión también provoca un aumento en la velocidad de reacción, debido a la naturaleza de la reacción ya que esto provoca un aumento en la disponibilidad de H₂ por lo que aumenta la velocidad de reacción.

7. . Conclusiones generales

En este estudio se realizó un análisis de los efectos que provoca en reacciones de hidrodesoxigenación de fenol el cambio de carga de Mo en los catalizadores a base de Cobalto y Molibdeno soportados en óxidos mixtos de Alúmina-Titania con relación (Al/Ti=2). Se optimizó la carga con un Método de Superficie de Respuesta (Box-Behnken), donde se evaluó el efecto de las condiciones de operación (Presión y Temperatura) en la reacción relacionando los resultados de actividad y rendimiento con las especies que se forman en la superficie del catalizador. Una vez realizado este análisis se llegó a las siguientes conclusiones.

En cuanto a la caracterización de los catalizadores se encontró que el Co favorece la formación de especies poliméricas (heptamolibdatos) que son las precursoras de la formación de laminillas de la fase CoMoS, al sulfurar el catalizador y promueve la formación de sitios activos en el catalizador. Con respecto a la relación de especies de heptamolibdato y trióxido de Mo en las espectroscopía Raman para catalizadores de Mo/AT2, se identificó una relación menor para el caso del catalizador con 12%. Al aumentar la carga de Mo, las especies poliméricas formadas aumentan, pero la relación entre estas no disminuye, sino al contrario, aumentan.

En las pruebas cinéticas, el catalizador CoMo/AT2 con carga de 12% de Mo presentó una mayor velocidad de reacción inicial, tanto por gramo de catalizador como por gramo o átomo de Mo en las pruebas experimentales. Con el método de Superficie de respuesta la carga óptima se encontró para una carga con $12.5 \pm 0.62\%$ de Mo en peso, sin embargo, los modelos empíricos no se ajustaron al 100% a los resultados experimentales ya que se obtuvo un coeficiente de correlación ajustado de 84.7% para el modelo de velocidad de reacción. Además, las condiciones óptimas de Presión y Temperatura (5.5 MPa y 360°C) que se encontraron con el método de Superficie son los valores más altos utilizados en los experimentos y, por lo tanto, se tendría que realizar un estudio de estabilidad para saber si estas condiciones operación no afectan al catalizador. La selectividad de los tres diferentes catalizadores que se evaluaron en este trabajo presentó mayor preferencia hacia la ruta de hidrogenólisis o desoxigenación directa (DOD), para el catalizador con 12% se obtuvo un rendimiento mayor hacia la producción de benceno que los catalizadores con 10 y 15 % de Mo.

Al realizar la correlación entre las especies octaédricas y tetraédricas de la técnica de caracterización de TPR se encontró que la relación de especies octaédricas y tetraédricas presentó un mínimo para el catalizador con 12% de Mo, debido a que al incrementar la carga a 15%, las especies octaédricas aumentan, pero las especies tetraédricas no, y esto ocasiona que la actividad del catalizador disminuya. Cabe mencionar, que las especies octaédricas favorecen la sulfuración de Mo, sin embargo, al superar el contenido de la monocapa puede dar lugar a formación de óxidos metálicos másicos que evitan la sulfuración de la mayor parte de Mo.

Se determinó el factor de contribución de la reacción global de fenol y este mostró que para los tres catalizadores la ruta de DOD es mayor ($\varphi_{10\%Mo}=56$, $\varphi_{12\%Mo}=66$, $\varphi_{15\%Mo}=67$) que para la ruta de HID ($\varphi_{10\%Mo}=44$, $\varphi_{12\%Mo}=34$, $\varphi_{15\%Mo}=33$). En el caso de la ruta HID, la producción de ciclohexano presenta mayor contribución ($\varphi_{10\%Mo}=53$, $\varphi_{12\%Mo}=80$ y $\varphi_{15\%Mo}=69$) que en la producción de ciclohexeno. Así mismo, se determinaron las energías de activación aparentes con el esquema global de reacción, y estas mostraron que se requiere menor energía para producir benceno (42 Kcal/mol), y se requiere mayor energía en la ruta de HID, 48 Kcal/mol para formar ciclohexeno y 50 Kcal/mol para formar ciclohexano; por este motivo, la selectividad de los catalizadores favorece la ruta de desoxigenación directa, como se muestran en los resultados de este estudio.

8. Perspectivas y trabajo a futuro

Con base en los resultados obtenidos en esta tesis, las condiciones de operación del reactor favorecen la actividad al aumentar la presión y temperatura del sistema. Sin embargo, se requiere realizar un estudio de desactivación y estabilidad del catalizador para determinar si es conveniente usar estas condiciones. Además de realizar un mayor número de experimentos que permitan encontrar las condiciones de operación óptimas y un mejor ajuste de los resultados. También es importante realizar otro tipo de caracterización del catalizador, como pruebas de HRTEM y XPS, en estado sulfuro para tener indentificada la distribución del metal sobre el soporte y correlacionarlos con los encontrados en estado óxido. Para poder realizar un mecanismo de reacción del proceso de HDO para la molécula de fenol, es necesario realizar pruebas de caracterización de acidez, morfología y superficie del catalizador como: TPD de amoníaco, Microscopia Electrónica de barrido, entre otras.

CAPITULO VII

Referencias

- Ahmad, M. M., Nordin, M. F., & Azizan, M. T. (2010). Upgrading of Bio-Oil into High-Value Hydrocarbons via Hydrodeoxygenation. *American Journal of Applied Sciences* 7 (6), 746-755.
- Alvarez-Amparán, M. A., Rodríguez-Gomeztagle, & Cedeño-Caero, L. (2015). Efecto del método de preparación de catalizadores de MoO₃ /Al₂O₃ para la desulfuración oxidativa de un diesel modelo. *Superficies y Vacío* 28(2), 40-47.
- Arnoldy, P., Franken, M. C., Scheffer, B., & Moulijn, J. A. (1985). Temperature-Programmed Reduction of CoO-MoO₃/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis* 96, 381-395.
- Bergwerff, J. A., Visser, T., & Weckhuysen, B. M. (2008). On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al₂O₃-supported HDS catalysts: A combined Raman/UV-vis-NIR spectroscopy study. *Catalysis Today* 130, 117-125.
- Box, G. E., & Draper, N. R. (2007). *Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses*. Canada: Wiley.
- Bui, V. N., Laurenti, D., Afanasiev, P., & Geantet, C. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 239-245.
- Bui, V. N., Laurenti, D., Delichère, P., & Geantet, C. (2011). Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity. *Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental*, 246-255.
- C. Pophal, F. K. (1997). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO₂-Al₂O₃ supported sulfided molybdenum catalyst. *Catalysis Today*, 21-32.
- Carolla, C., Sánchez, R., & Montiel, E. (2009). Modelo de superficie de respuesta que permite inferir concentración de nitrógeno en "compost" producido a partir de desechos orgánicos. *REVISTA INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN*, 128-133.
- Castillo-Araiza, C. O., Chávez, G., Dutta, A., Reyes, J. d., Nuñez, S., & García-Martínez, J. (2015). Role of Pt-Pd/ γ -Al₂O₃ on the HDS of 4,6-DMBT: Kinetic modeling & contribution analysis. *Fuel Processing Technology* 132, 164-172.
- Chao, L., Zhiming, Z., Yongli, H., & Zhenmin, C. (2014). Support Effects on Thiophene Hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃ and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(4), 383-391.
- Costa, D., Arrouvel, C., Breyse, M., Toulhoat, H., & Raybaud, P. (2007). Edge wetting effects of γ -Al₂O₃ and anatase-TiO₂ supports by MoS₂ and CoMoS active phases: A DFT study. *Elsevier, ScienceDirect, Journal of catalysis*, 325-343.
- Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* 18, 590-598.

- Dabros, T. M., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J.-D., Gabrielsen, J., . . . Jensen, A. D. (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydropyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 68, 268-309.
- Dumesic, J. A., Rudd, D. F., Aparicio, L. M., Rekoske, J. E., & Treviño, A. A. (1993). *The microkinetics of heterogeneous Catalysis*. Washington, DC: ACS professional reference book.
- Echeandia, S., Arias, P., Barrio, V., Pawelec, B., & Fierro, J. (2010). Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 1-12.
- Escobar, J. A. (2001). *Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel*. México: Universidad Autónoma Metropolitana (Tesis Doctorado).
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1275–1287.
- Escobar, J., Reyes, J. A., & Viveros, T. (2003). Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol–gel oxides Effect of synthesis parameters on the supported phase properties. *Applied Catalysis A: General* 253, 151–163.
- Espinoza, H. B. (2004). EVALUACIÓN EN HIDROGENACIÓN DE BIFENILO DE CATALIZADORES Pt(Pd) SOPORTADOS EN ALÚMINA MODIFICADA POR TITANIA. *Universidad Autónoma Metropolitana* (Tesis Maestría).
- Esquivel, G. C. (2013). *Evaluación en hidrodesulfuración de 4,6- dimetildibenzotiofeno de catalizadores NiW/Al₂O₃-ZrO₂*. México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- FAO. (2008). *Efectos de los biocombustibles en el medio ambiente*. América Latina y el Caribe: Biocombustibles: Perspectivas, riesgos y oportunidades .
- Ferrari, M., Bosmans, S., Maggi, R., Delmon, B., & Grange, P. (2001). CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. *Elsevier, Catalysis Today*, 257-264.
- Ferrari, M., Delmon, B., & Grange, P. (2002). Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Carbon* 40, 497–511.
- Finley, M. (2017). *BP Energy Outlook Edición 2017*. Mercados Energéticos Globales.
- French, R. H. (1990). Electronic Band Structure of Al₂O₃, with Comparison to AlON and AlN. *Journal Am. Ceram. SOC.*, 13 [3], 471-489.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & Wilde, J. D. (1979). *Chemical reactor analysis and design*. Wiley.
- Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Elsevier, Applied Catalysis A: General*, 147-190.
- Gajardo, P., Grange, P., & Delmon, B. (1980). Structure of Oxide CoMo/γ-Al₂O₃, Hydrodesulfurization Catalysts: An XPS and DRS Study. *JOURNAL OF CATALYSIS* 63, 201-216.

- Grzechowiak, J., Rynkowski, J., & Wereszczako-Zielińska, I. (2001). Catalytic hydrotreatment on alumina–titania supported NiMo sulphides. *Catalysis Today*, 225–231.
- Gutierrez, A., Kaila, R., Honkela, M., Slioor, R., & Krause, A. (2009). Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Elsevier, Catalysis Today*, 239–246.
- Gutierrez, A., Turpeinen, E.-M., Viljava, T.-R., & Krause, O. (2017). Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/-Al₂O₃ and NiMo/-Al₂O₃ catalysts; Role of sulfur-containing groups in reaction networks. *Catalysis Today*, 1-10.
- Gutiérrez-Alejandre, A., González-Cruz, M., Trombetta, M., Busca, G., & Ramírez, J. (1998). Characterization of alumina–titania mixed oxide supports Part II: Al₂O₃- based supports. *Microporous and Mesoporous Materials* 23, 265–275.
- He, J., Zhao, C., & Lercher, J. A. (2014). Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts. *Journal of Catalysis* 309, 362–375.
- He, Z., & Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*, 28–52.
- Hibbert, D. B. (2012). Experimental design in chromatography: A tutorial review. *Journal of Chromatography B*, 910, 2–13.
- Iino, A., Cho, A., Takagaki, A., Kikuchi, R., & Oyama, S. T. (2014). Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a Ni₂P/SiO₂ catalyst at medium pressure. *Journal of Catalysis* 311, 17-27.
- Jaramillo, A. C., Echavarría, A. M., & Hormaza, A. (2013). Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción del colorante azul ácido sobre residuos de flores. *Ingeniería y Ciencia*, 75-91.
- Jezirowski, H., & Knozinger, H. (1978). Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 1116-1173.
- Ji, J., Duan, X., Qian, G., Zhou, X., Tong, G., & Yuan, W. (2014). Towards an efficient CoMo/g-Al₂O₃ catalyst using metal amine metallate as an active phase precursor: Enhanced hydrogen production by ammonia decomposition. *International journal of hydrogen energy* 39, 12490-12498.
- Joao Marques, H. J.-R. (2007). Modelling of the high pressure–temperature effects on naringin hydrolysis based on response surface methodology. *Elsevier*, 504–510.
- Khatib, S. J. (2007). *Catalizadores de óxidos de metales de transición (Mo, V, Cr) soportados en γ -alúmina para deshidrogenación oxidativa de propano*. Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Khuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010). Response surface methodology. *Advanced Review*, 128-149.
- Lazic, Z. R. (2004). *Design of Experiments in Chemical Engineering*. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Li, G., Han, J., Wang, H., Zhu, X., & Ge, Q. (2015). Role of Dissociation of Phenol in Its Selective Hydrogenation on Pt(111) and Pd(111). *American Chemical Society (5)*, 2009-2016.

- Li, X., Chen, G., Liu, C., Ma, W., Yan, B., & Zhang, J. (2017). Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71 , 296–308.
- López, R. H. (2004). *Caracterización de Medios Porosos, Procesos Percolativos y de Transporte*. San Luis, Argentina: Universidad de Alicante.
- Lup, A. N., Abnisa, F., Daud, W. M., & Aroua, M. K. (2017). A Review on Reactivity and Stability of Heterogeneous Metal Catalysts for Deoxygenation of Bio-Oil Model Compounds. *Journal of Industrial and Engineering*, 1-127.
- M. P. Borque, A. L.-A. (1999). *Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂±Al₂O₃ catalysts ingasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂±Al₂O₃ composition*. Cd. Mx., España: Applied Catalysis A: General 180 (1999) 53±61.
- Maity, S. K., Ancheyta, J., Soberanis, L., Alonso, F., & Llanos, M. E. (2003). *Alumina–titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude*. México: Applied Catalysis A: General 141–153.
- Marques, J., & Helder J. Vila-Real, A. J. (2007). Modelling of the high pressure–temperature effects on naringin hydrolysis based on response surface methodology. *Elsevier*, 504–510.
- Martínez, J. C. (2013). *Estudis cinético y análisis de un micro-reactor de lecho escurrido para hidrodeshulfuración*. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa(Tesis Doctorado).
- Massoth, F. E., Politzer, P., Concha, M. C., Murray, J. S., Jakowski, J., & Simons, J. (2006). Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic. *J. Phys. Chem. B*, 110 , 14283-14291.
- MITECO, M. p. (2019). Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera: Emisiones de Gases de Efecto Invernadero. *Secretaría del Estado de Medio Ambiente*, 1-6.
- Montoya, J. A., Angela, P. d., & Viveros, T. (2001). The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol±gel Al₂O₃±TiO₂ mixed oxides. *The Royal Society of Chemistry* , 944-950.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., & Jensen, A. D. (2013). Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as Model Compound for Bio-oil. *ACS Catal.*, 1-36.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P., Knudsen, K., & Jensen, A. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Elsevier, Applied Catalysis A: General*, 1-19.
- Moysan, J. M., Huront, M. J., Paradowski, H., & Vidalt, J. (1983). PREDICTION OF THE SOLUBILITY OF HYDROGEN IN HYDROCARBON SOLVENTS THROUGH CUBIC EQUATIONS OF STATE. *Chemical Engineering Science Vol. 38. No. 7*, 1085-1092.
- Nigam, P. S., & Singh, A. (2010). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Elsevier, Progress in Energy and Combustion Science*, 52-68.

- Nikulshin, P. A., A. V., Pimerzin, A. A., Konovalov, V. V., & Pimerzin, A. A. (2012). CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio. *Fuel*, 24-33.
- Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R. C., Block, D. E., & Gates, B. C. (2011). Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. *Energy Fuels* 25, 3417–3427 .
- Olguin, E., Vrlnat, M., Cedefio, L., Ramirez, J., Borque, M., & López-Agudo, A. (1997). The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* 165 , 1-13.
- Papadopoulou, C., Vakros, J., Kordulis, H. M., & Lycourghiotis, A. (2003). On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 146–153.
- Perego, C., & Bosetti, A. (2011). Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 28–39.
- Pourzolfaghar, H., Abnisa, F., Daud, W. M., & Aroua, M. K. (2018). Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1-30.
- Pozos, J. A., Suárez-Toriello, V. A., Ángel, P. d., & Reyes, J. A. (2016). Hydrodeoxygenation of Phenol Over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂ Oxide. *De Gruyter, Int. J. Chem. React. Eng.*, 1211–1223.
- Prasomsri, T., To, A. T., Crossley, S., Alvarez, W. E., & Resasco, D. E. (2011). Catalytic conversion of anisole over HY and HZSM-5 zeolites in the presence of different hydrocarbon mixtures. *Applied Catalysis B: Environmental* 106 , 204– 211.
- Preciado, G. F. (2003). OPTIMIZACIÓN DE UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA UTILIZANDO JMP IN. *Mosaicos Matemáticos No. 11* , 17-23.
- Quan Bu, H. L., Wanga, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., & Liu, Y. (2012). *A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis*. USA: Elsevier, Bioresource Technology.
- Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedeno, L., & V. Harle, M. V. (1993). Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 93 , 163-180.
- Rebollar, C. G. (2014). *Hidrodesoxigenación de compuestos aromáticos oxigenados sobre catalizadores de metal precioso soportado*. Asturias, España: Universidad de Oviedo (Tesis Doctorado).
- Reiche, M., Maciejewski, M., & Baiker, A. (2000). Characterization by temperature programmed reduction. *Catalysis Today* 56 , 347–355.
- REN21. (2016). *Energías Renovables 2016 Reporte de la situación mundial*. Paris, Francia : REN21.
- Roukoss, C., Devers, D. L., & Marchand, K. (2009). Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on catalytic activities. *Science Direct, Elsevier, CHIMIE*, 683-691.

- Ruiz, P. E., Leiva, K., Garcia, R., Reyes, P., Fierro, J., & Escalona, N. (2010). Relevance of sulfiding pretreatment on the performance of Re/ZrO₂ and Re/ZrO₂-sulfated catalysts for the hydrodeoxygenation of guayacol. *Elsevier, Applied Catalysis A: General*, 78-83.
- Ryymin, E.-M., Honkela, M. L., Viljava, T.-R., & Krause, A. I. (2010). Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/-Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 114-121.
- Santolalla, C. E. (2012). *Modificación superficial mediante la adición de ácido cítrico en catalizadores de NiWS soportados en alúmina-titania (AT2) para la hidrodesulfuración de 4,6-dimetil dibenzotiofeno*. México, D.F.: Universidad Autónoma Metropolitana (Tesis Maestría).
- Senol, O. I. (2007). Hydrogenation of aliphatic and aromatic oxigenates on sulphided catalysts for production of second generation biofuels. *Industrial Chemistry Publication Series*, 1-54.
- Shu, R., Lin, B., Zhang, J., Wang, C., Yang, Z., & Chen, Y. (2019). Efficient catalytic hydrodeoxygenation of phenolic compounds and bio-oil over highly dispersed Ru/TiO₂. *Fuel Processing Technology* 184 , 12-18.
- Smith, J., Ness, H. C., & Abbott, M. M. (1996). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. EU: McGRAW-HILL.
- Stocker, M. (2008). Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47,, 9200 – 9211.
- Stratta, J. (2000). *BIOCOMBUSTIBLES: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel*. Argentina: Investigación y Desarrollo – Departamento de Capacitación y Desarrollo de Mercado.
- Suna, M., Adjaye, J., & Nelson, A. E. (2004). Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts. *Elsevier, Applied Catalysis*, 131-143.
- T.-R. Viljava, R. K. (2000). Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Elsevier, Catalysis Today*, 83-92.
- Tavizón-Pozos, J. A. (2016). *EFFECTO DE LA TITANIA EN LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE CoMo/Al₂O₃-TiO₂ PARA LA HIDRODESOXIGENACIÓN DE FENOL*. México: Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (Tesis Doctorado).
- Tavizón-Pozos, J. A., Santolalla-Vargas, C. E., Valdés-Martínez, O. U., & Heredia, J. A. (2019). Effect of Metal Loading in Unpromoted and Promoted CoMo/Al₂O₃-TiO₂ Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Phenol. *Catalysts*, 9, 550, 1-21.
- Terzyk, A. P. (2003). Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 268 , 301–329.
- Thielemann, J. P., Ressler, T., Walter, A., Tzolova-Müller, G., & Hess, C. (2011). Structure of molybdenum oxide supported on silica SBA-15 studied by Raman, UV–Vis and X-ray absorption spectroscopy. *Applied Catalysis A: General* 399, 28–34.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 1-19.
- Tomas, B. O. (2012). *Conversión de biomasa a productos químicos de interés y keroseno mediante descarboxilación cetónica e hidrodeshidrogenación*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia .
- Torres, J. E. (s.f.). *Influencia de la temperatura en la activación catalítica del NiW soportado en óxidos mixtos para el proceso de hidrodeshidrogenación*. Instituto Politécnico Nacional .
- Turpeinen, E.-M., Sapei, E., Uusi-Kyyny, P., Keskinen, K. I., & Krause, O. A. (2011). Finding a suitable thermodynamic model and phase equilibria for hydrodeoxygenation reactions of methyl heptanoate. *Fuel* 90 , 3315–3322.
- Vakros, J., Lycourghiotis, A., Voyiatzis, G., Siokou, A., & Kordulis, C. (2010). CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulfurization of thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 , 496–507.
- Valdés-Martínez, O. U., Fierro, J. L., Pawelec, B. G., & Reyes, J. A. (2016). Caracterización y evaluación en hidrodeshidrogenación de fenol de catalizadores NiRu soportados en Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂. *Congreso Iberoamericano de Catálisis* , Montevideo, Uruguay.
- Vrinat, M., Letourneur, D., Bicaud, R., Harl, V., & Leclercq, B. J. (1999). CoMo/Al₂O₃ and CoMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization: relationship between the promoting effect of cobalt and the nature of the support. . *Elsevier Science B.V.*, 153-160.
- Walton, A., Lauritsen, J., Topsøe, H., & Besenbacher, F. (2013). MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*, 1-13.
- Weber, R. S. (1995). Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters on Supported Molybdenum Oxides. *Journal of Catalysis* 151 , 470-474.
- Wildschut, J., Mahfud, F. H., Venderbosch, R. H., & Heeres, H. J. (2009). Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 10324–10334.
- Williams, C. C., & Ekerdt, J. G. (1991). A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide. *J. Phys. Chem.* 95, 8791-8797.
- Xiong, G., Li, C., Feng, Z., Ying, P., Xin, Q., & Liu, J. (1999). Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on γ -Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 234–237.
- Yang, Y., Gilbert, A., & Xu, C. (2009). Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. *Applied Catalysis A: General* 360 , 242–249.
- Yoosuk, B., Tumnantong, D., & Prasassarakich, P. (2012). Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol . *Chemical Engineering Science* 79, 1-7.

- Zhao, C., Kasakov, S., He, J., & Lercher, J. A. (2012). Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis* 296, 12–23.
- Zutti3n, A. L. (2012). *Estabilizaci3n de Bio-oil. Hidrodesoxigenaci3n catal3tica de Furfural*. Argentina: Instituto de Investigaciones en Cat3lisis y Petroqu3mica (INCAPE), Facultad de Ingenier3a Qu3mica / UNL.

Apéndice A

Equilibrio S-L

La base para representar el equilibrio-sólido líquido es (ecuación 1):

$$\widehat{f}_i^l = \widehat{f}_i^s \quad (\text{A1})$$

Donde se sobreentiende la uniformidad de T y P. Al igual que en ELL, cada \widehat{f}_i^l se elimina a favor de un coeficiente de actividad. Así (ecuación A2),

$$x_i \widehat{\gamma}_i^l \widehat{f}_i^l = \widehat{f}_i^s z_i \widehat{\gamma}_i^s \quad (\text{A2})$$

Donde x_i y z_i son, respectivamente, las fracciones mol de la especie i en las soluciones líquida y sólida. En forma equivalente (ecuación A3),

$$x_i \widehat{\gamma}_i^l = z_i \widehat{\gamma}_i^s \psi_i \quad (\text{A3})$$

Donde (ecuación A4):

$$\psi_i = \frac{\widehat{f}_i^s}{\widehat{f}_i^l} \quad (\text{A4})$$

El lado derecho que define a ψ_i como la relación de fugacidades a la T y P del sistema, es posible escribirse en forma extendida (ecuación 5):

$$\frac{\widehat{f}_i^s(T,P)}{\widehat{f}_i^l(T,P)} = \frac{\widehat{f}_i^s(T,P)}{\widehat{f}_i^l(T_{mi},P)} * \frac{\widehat{f}_i^s(T_{mi},P)}{\widehat{f}_i^l(T_{mi},P)} * \frac{\widehat{f}_i^l(T_{mi},P)}{\widehat{f}_i^l(T,P)} \quad (\text{A5})$$

Donde T_{mi} , representa la temperatura de fusión (punto de congelación) de la especie pura i, es decir, la temperatura a la cual la especie pura alcanza el equilibrio-sólido-líquido. De este modo, la segunda relación del lado derecho es la *unidad*, ya que $\widehat{f}_i^l = \widehat{f}_i^s$ en el punto de fusión de la especie pura i. Por lo tanto (ecuación A6):

$$\psi_i = \frac{\widehat{f}_i^s(T,P)}{\widehat{f}_i^l(T_{mi},P)} * \frac{\widehat{f}_i^l(T_{mi},P)}{\widehat{f}_i^l(T,P)} \quad (\text{A6})$$

De acuerdo con la expresión anterior, el cálculo de ψ_i requiere de expresiones para el efecto de la temperatura sobre la fugacidad. A partir de (ecuación A7):

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (\text{A7})$$

$$\ln \frac{f_i}{P} = \frac{G_i^R}{RT} \quad (\text{A7.1})$$

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P \quad (\text{A7.2})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P \left[\frac{\partial \left(\frac{G_i^R}{RT} \right)}{\partial T} \right] = - \frac{H_i^R}{RT^2} \quad (\text{A7.3})$$

Donde la segunda igualdad es resultado de la ecuación A5. Integrando esta ecuación para una fase desde T_{mi} hasta T se obtiene (ecuación A8):

$$\frac{f_i(T,P)}{f_i(T_{mi},P)} = \exp \int_{T_{mi}}^T - \frac{H_i^R}{RT^2} dT \quad (\text{A8})$$

Esta ecuación se aplica por separado a las fases sólida y líquida. Las expresiones que resultan se sustituyen en la ecuación A8, la cual en tal caso se reduce a la identidad (ecuación A9):

$$-(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}) = [(H_i^s - H_i^{ig}) - (H_i^l - H_i^{ig})] = H_i^l - H_i^s \quad (\text{A9})$$

Esto produce la expresión exacta (ecuación A10):

$$\psi_i = \exp \int_{T_{mi}}^T - \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT \quad (\text{A10})$$

La evaluación de la integral se realiza como sigue:

$$H_i(T) = H_i(T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^T C_{pi} dT \quad (\text{A10.1})$$

$$C_{pi}(T) = C_{pi}(T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^T \frac{\partial C_{pi}}{\partial T} dT \quad (\text{A10.2})$$

Por lo tanto, para una fase (ecuación A11):

$$H_i(T) = H_i + C_{pi}(T_{mi})(T - T_{mi}) + \iint_{T_{mi}}^T \frac{\partial C_{pi}}{\partial T} dT dT \quad (\text{A11})$$

Al aplicar la forma separada de la ecuación a las fases sólida y líquida, y realizar después la integración requerida por la ecuación 11 se obtiene la ecuación 12:

$$\int_{T_{mi}}^T - \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}} \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) + \frac{C_{pi}^{sl}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{mi}} - \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \right] + I \quad (\text{A12})$$

Donde la integral I se define como sigue:

$$I = \int_{T_{mi}}^T \frac{1}{RT^2} \iint_{T_{mi}}^T \left[\frac{\partial (C_{pi}^l - C_{pi}^s)}{\partial T} \right] dT dT dT \quad (\text{A12.1})$$

Donde ΔH_i^{sl} es el cambio de entalpia de la fusión y C_{pi}^{sl} es el cambio de la capacidad calorífica de la fusión, ambas se calculan a temperatura de fusión T_{mi} . El cambio de la capacidad calorífica de fusión puede ser importante pero no siempre está disponible; por otra parte, la inclusión del término que involucra C_{pi}^{sl} aporta poco para una interpretación cualitativa del ESL. Con la suposición de que I y C_{pi}^{sl} es despreciable, la ecuación combinada resulta (ecuación A13):

$$\psi_i = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}} \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \quad (A13)$$

Para el análisis se supondrá un comportamiento de solución ideal, donde $Y_i^l = 1$; $Y_i^s = 1$.

Por lo tanto, las ecuaciones A14 y A15 al equilibrio son:

$$x_1 = z_1 \psi_1 \quad (A14); \quad z_2 = x_2 \psi_2 \quad (A15)$$

Sustituyendo la definición para ψ_i y puesto que $x_2 = 1 - x_1$ y $z_2 = 1 - z_1$, las ecuaciones se pueden resolver para dar x_1 y z_1 , como funciones explicitas de los ψ_i y, así, de T (ecuaciones A16 y A17):

$$x_1 = \frac{\psi_1(1 - \psi_2)}{\psi_1 - \psi_2} \quad (A16); \quad z_1 = \frac{1 - \psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \quad (A17)$$

El C_p^l para los solventes líquidos se obtuvieron a partir de la correlación presentada en Chemical Engineers Handbook, Perry, Vol 1; 211-215. En tanto que el C_p^s para el fenol se utilizó la Ley de Dulong-Petit.

$$C_p^l = C1 + C2 T + C3 T^2 + C4 T^3 + C5 T^4$$

$$C_p^s = \frac{3R}{M}$$

Donde R = constante de los gases ideales y M =Peso molecular

Apéndice B

Para estimar la solubilidad del fenol en diferentes solventes, a las condiciones de operación se realiza los siguientes cálculos utilizando el factor Poynting (ecuación B1) y la ecuación de estado cubica Soave/Redlich/Kwong (SRK).

$$F1 = \frac{1}{\phi_1^\infty} \exp \frac{PV_1^s}{RT} \quad (B1)$$

En donde P es la presión del sistema (presión de operación 55 bar), V_1^s es el volumen molar de la especie sólida

Para determinar el valor de ϕ_1^∞ se utiliza la siguiente expresión (ecuación B2):

$$\ln \phi_1^\infty = \frac{b_1}{b_2} (z_2 - 1) - \ln(z_2 - \beta_2) - q_2 \left[2(1 - I_{12}) \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{1/2} - \frac{b_1}{b_2} \right] I_2 \quad (B2)$$

Donde I_2 esta dada por la ecuación B3:

$$I_2 = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{z_2 + \sigma \beta_2}{z_2 + \epsilon \beta_2} \quad (B3)$$

Y $\alpha_i(T)$ por la ecuación B4:

$$\alpha_i(T) = \frac{\alpha(T_{r_i}) R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (B4)$$

Donde i representa a las especies presentes que en este caso fenol (1) y los solventes representan la especie (2).

$\alpha(T_{r_i})$ es un parámetro que está en función de la temperatura reducida y el factor acéntrico de cada especie.

T_{r_i} es la temperatura reducida que se determina con la temperatura del sistema entre la temperatura critica T_{c_i} de la especie

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \quad (B4.1)$$

Y P_{c_i} es la presión crítica de cada una de las especies

Para determinar el parámetro $\alpha(T_{r_i})$ se utiliza la siguiente expresión (ecuación B5).

$$\alpha(T_{r_i}, \omega) = \left[1 + (0.4080 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (B5)$$

Donde b_i se calcula por medio de la ecuación B6:

$$b_i = \Omega \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{B6})$$

Donde Ω es una constante con un valor determinado para el método SKR, R es la constante universal de los gases. T_{c_i} y P_{c_i} son la presiones y temperaturas críticas.

Las variables β_i y q_i , están definidas por las ecuaciones B7 y B8.

$$\beta_i \equiv \frac{b_i P}{RT} \quad (\text{B7})$$

$$q_i \equiv \frac{\alpha_i(T)}{b_i RT} \quad (\text{B8})$$

La constante z_2 se determina con la siguiente expresión (ecuación B9)

$$z_i = 1 + \beta_i - q_i \beta_i \frac{z_i - \beta_i}{(z_i - \epsilon \beta_i)(z_i - \sigma \beta_i)} \quad (\text{B9})$$

Para determinar finalmente la solubilidad de una especie pura se utiliza la siguiente expresión (ecuación B10):

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} F_1 \quad (\text{B10})$$

Donde P_1^{sat} es la presión de saturación de la especie pura (1) a la temperatura del sistema.

Apéndice C

Para analizar los datos cromatográficos se utilizaron los datos reportados por Tavizón, (2016), en donde muestran los coeficientes de respuesta para cada compuesto.

Sustancia	Coefficiente de respuesta relativo
Fenol	1
Benceno	0.81 ± 0.063
Ciclohexano	0.86 ± 0.043
Ciclohexeno	0.87 ± 0.054

Con estos valores se pueden realizar los cálculos de la, conversión, rendimiento y selectividad de los productos. Para calcular la conversión se utiliza la ecuación C1.

$$X_A = \frac{\sum A_B}{\sum(A_B + A_A)} \quad C1$$

Donde A es el área bajo la curva de los resultados cromatográficos, el subíndice B representa a los productos de la HDO y el subíndice A representa al fenol.

Para calcular el rendimiento de productos se utiliza la ecuación C2.

$$Rp(\%) = \frac{A_B * 100}{\sum(A_B + A_A)} \quad C2$$

En donde las variables son las mismas de la ecuación C1, para determinar la selectividad se utilizó la ecuación C3.

$$S = \frac{A_{HYD}}{A_{DDO}} = \frac{HYD}{DDO} \quad C3$$

En donde HYD representa el área bajo la curva de los productos de hidrogenación (ciclohexano y ciclohexeno) y DDO representa el área bajo la curva de los productos de desoxigenación directa (benceno) ambos a una determinada conversión de fenol.

Apéndice D

Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis del soporte AT2

Para conocer la coordinación de los iones presentes en el soporte, se realizó un experimento de DRS- UV-Vis. A través de los espectros de absorción se puede obtener información sobre las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales del sólido. La excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción se representa por un aumento en la absorbancia. Los niveles de energía dependen de la simetría del complejo formado (estructura tetraédrica, octaédrica, tetragonal o cuadrada plana). En el espectro que se muestra en la **Figura 10** se observa que las bandas de absorción se encuentran de ca. 200 a 350 nm, al igual que en las bandas reportadas por varios autores (Vrinat, 1999; Ramirez *et al.*, 1993; Tavizón, 2016). En este espectro las bandas de absorción se relacionan con la transferencia de carga metal-ligando (TCML) de $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ en coordinación octaédrica, debido al carácter semiconductor de la TiO_2 (Tavizón, 2016; Torres; Vrinat, 1999). El hombro que se observa alrededor de 250 nm se puede atribuir a la misma TCML del complejo formado Ti^{4+} pero en una coordinación menor o también se podría relacionar con la unión de varios cationes de Ti (Gutiérrez *et al.*, 1998). La Al_2O_3 por su carácter aislante presenta bandas alrededor de 150 a 200 nm asociadas a la transferencia de carga metal ligando $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$, sin embargo, no se alcanza a observar en la **Figura 10** por la escala utilizada (French, 1990).

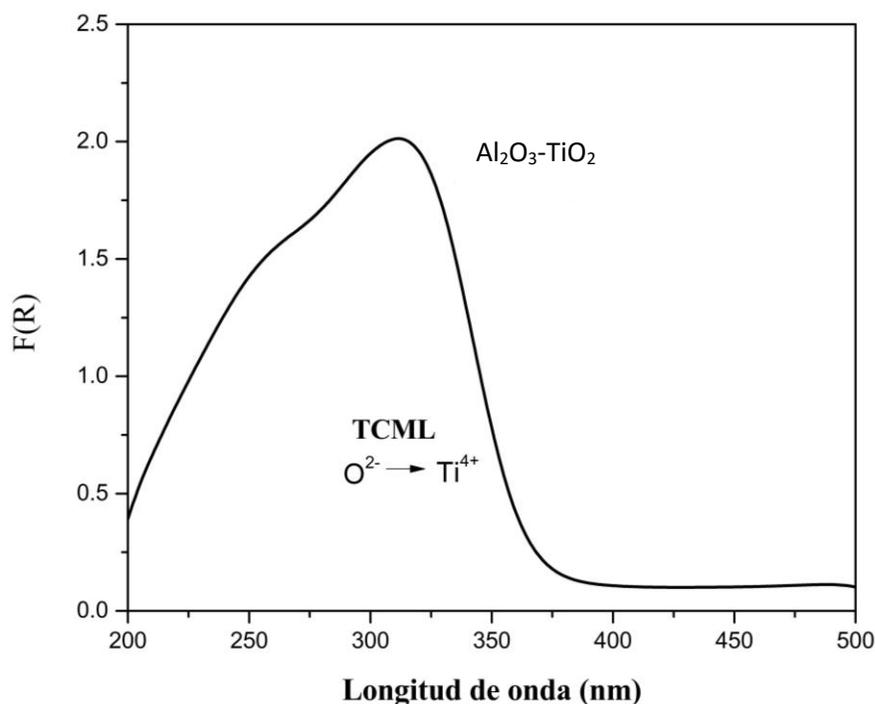


Figura D1 Espectrometría UV-vis de soporte AT2

Reducción a Temperatura Programada del Soporte AT2

Para conocer la reducibilidad e interacción de las especies formadas en el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) se realizó la técnica de caracterización de TPR (Reducción a Temperatura Programada, siglas en inglés); el perfil obtenido para el soporte AT2 se muestra en la **Figura 11**. Se forma un pico definido aproximadamente en 770°C con un pequeño hombro alrededor de 620°C como lo muestra la descomposición gaussiana marcada por la línea punteada. Estos se atribuyen principalmente a la reducibilidad de la TiO_2 en este caso de $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, debido a que en la literatura se ha observado que la Al_2O_3 no presenta ninguna especie reducible en estos rangos de temperatura debido a su naturaleza (Reiche *et al.*, 2000). Además, también se ha encontrado que la reducción de las especies en soportes de AT2 disminuye debido a la dispersión de la TiO_2 sobre la Al_2O_3 (Grzechowiak *et al.*, 2001). Como se mencionó en las técnicas realizadas anteriormente, el método de síntesis utilizado puede modificar las propiedades estructurales del soporte, en este caso, la intensidad y temperatura de reducción de las especies. Sin embargo, los resultados obtenidos son comparables con la literatura (Maity *et al.*, 2003; Tavizón, 2016; Escobar, 2001; Espinoza, 2004).

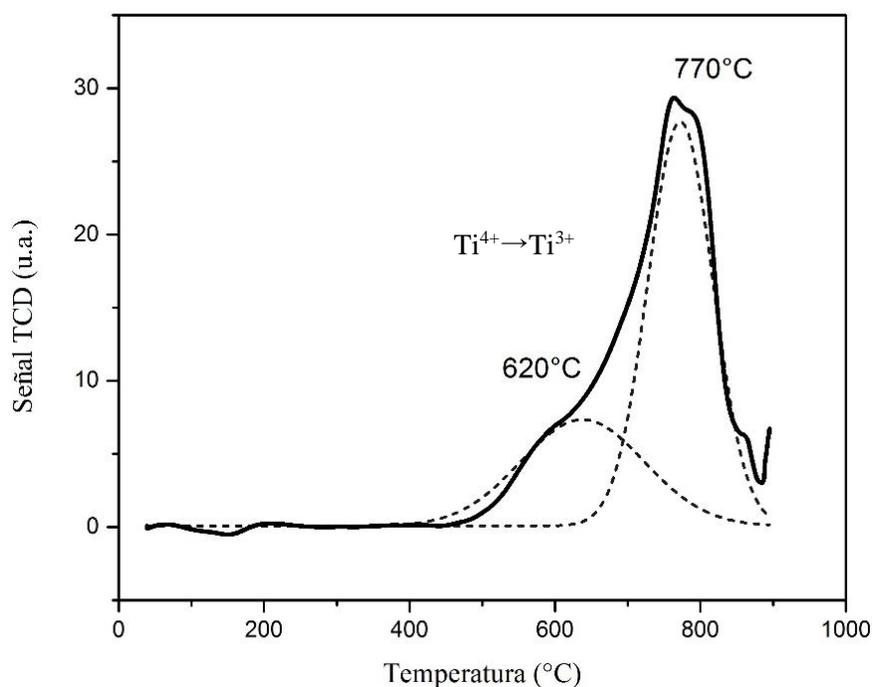


Figura D2 Perfil de TPR para el soporte calcinado AT2

Apéndice E

La cinética nos permite relacionar la velocidad con un mecanismo de reacción que describe cómo las moléculas reaccionan por intermedio del producto final. También nos permite relacionar la velocidad con los parámetros del proceso macroscópico, como la concentración, las presiones y las temperaturas. Por lo tanto, la cinética proporciona las herramientas para vincular el mundo microscópico de las moléculas que reaccionan con el mundo macroscópico de la ingeniería de reacción industrial. La investigación en catálisis fue sinónimo de análisis cinético hasta la segunda mitad del siglo XX, cuando el espectro de herramientas se amplió con disciplinas como la espectroscopia y química computacional. La cinética del XX amplió su alcance desde una descripción de reacciones en todas las escalas de relevancia, desde interacciones entre moléculas a nivel electrones y átomos en enlaces químicos, a reacciones de altas cantidades de materia en reacciones industriales.

Las tasas de reacción generalmente aumentan cuando la temperatura aumenta, aunque en catálisis esto es parcialmente cierto. Como regla general, la tasa de reacción se duplica por cada 10 K de aumento de temperatura. El catalizador disminuye la energía de activación por lo que aumenta la constante de velocidad.

Para calcular la velocidad de reacción inicial de los catalizadores en las reacciones que se llevaron a cabo se utilizó la ecuación D1.

$$R_0 = -\frac{dC_{fenol}}{dt} = -kC_{fenol} \quad D1$$

En donde C_{fenol} es la concentración de fenol inicial, t es el tiempo y k es la constante de velocidad, en términos de los datos que se obtienen la forma de calcular la velocidad es de la siguiente manera (D2):

$$-R_0 = \frac{\Delta X}{\Delta t} \frac{C_{fenol}V}{m_{cat}} \quad D2$$

En donde $\frac{\Delta X}{\Delta t}$ es el cambio de concentración con respecto al tiempo, V es el volumen de la solución y m_{cat} es la masa del catalizador utilizada. Para que la velocidad sea intrínseca se utiliza los gramos de Mo utilizados.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00056

Matrícula: 2171802487

Evaluación cinética de materiales como soportados en alúmina-titania en reacciones de hidroxigenación de fenol.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 2 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
DR. CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS
DR. JESUS ANDRES TAVIZON POZOS

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: ITZAYANA PINZON RAMOS



ITZAYANA PINZON RAMOS
ALUMNA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A P R O B A R

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA

VOCAL

DR. CARLOS EDUARDO SANTOLALLA
VARGAS

SECRETARIO

DR. JESUS ANDRES TAVIZON POZOS